Über Kondensationen von Oxalester mit Phenyl- und Tolylpyrazolonen.

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer

Hohen naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von

Paul Kurtz aus Stuttgart.

ACAD. LIBRAT. BIBL.

Stuttgart.
Stähle & Friedel.
1912.

Von der Fakultät angenommen am 10. Juli 1912.

Meiner lieben Mutter.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552714_0140

Nachstehende Arbeit wurde auf Veranlassung und unter Leitung des

Herrn Professor Dr. Wislicenus

im chemischen Laboratorium der Universität Tübingen ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. ***Wislicenus,*** *für das mir stets bewiesene Wohlwollen und für die liebenswürdige Unterstützung bei der Ausführung dieser Arbeit meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.*

Einleitung.

Die Reaktion zwischen Säureestern und reaktionsfähigen Methylengruppen unter Verwendung von Alkoholaten als Kondensationsmittel ist unter der Bezeichnung **Esterkondensation** schon lange allgemein bekannt geworden. Ihr erstes klassisches Beispiel ist die berühmte Acetessigestersynthese. Als es gelang, nicht nur wie beim Acetessigester denselben Ester mit sich selbst zu kondensieren, sondern zweierlei Komponenten zur Vereinigung zu bringen, da war der allgemeineren Verwendung dieser Methode ein weites Feld eröffnet. Schon im Jahre 1886 gelang es so *W. Wislicenus* erstmals, aus Oxalester und Essigester den Oxalessigester darzustellen. Inzwischen ist von ihm und seinen Mitarbeitern der weitere Ausbau dieser Methode vorgenommen worden. Zahlreiche wichtige Synthesen gelangen auf diesem Wege. Die Schilderung dieses Werdegangs sowie einen umfassenden Überblick über die auch von anderen Forschern auf diesem Gebiet gemachten Entdeckungen findet man in der Dissertation von *Erwin Kostenbader* (Tübingen 1909).

Als **Kondensationsmittel** wurde lange Zeit nur Natrium oder Natriumäthylat verwandt. Seit aber bei Anwendung von Kaliumäthylat dessen Überlegenheit

über das Natriumäthylat in vielen Fällen zutage trat[1]), haben sich *W. Wislicenus* und seine Mitarbeiter seiner mit Vorliebe bedient.

Bei den zwei Komponenten, die bei einer Esterkondensation zusammentreten, unterscheidet man die Esterkomponente von der Methenkomponente, wodurch deren Art der Wirksamkeit in einleuchtender Weise gekennzeichnet ist.

Es tritt bei der **Esterkomponente** die Karbäthoxylgruppe in Reaktion und die seitherigen Versuche ergeben, daß am wirksamsten die Ester der starken organischen Säuren reagieren. An ihrer Spitze steht der vielverwendete Oxalsäureäthylester. Er ist es daher, der in der Regel beim Aufsuchen neuer, in dieser Hinsicht reaktionsfähiger Methengruppen mit der betreffenden Verbindung zur Reaktion gebracht wurde. Bei den übrigen organischen Säuren nimmt die Reaktionsfähigkeit mit der „Acidität" ab, so daß die Grenzen ihrer Verwendbarkeit ziemlich eng gezogen sind. Von Estern anorganischer Säuren schienen bis jetzt nur diejenigen der Salpetersäure und der salpetrigen Säure geeignet.

Der Schwerpunkt der weiteren Entwicklungsmöglichkeit dieser Methode ist also nicht hier zu suchen, sondern bei der **Methenkomponente.** Die Reaktionsfähigkeit einer Methengruppe ist bedingt durch die Nachbarschaft einer Karbonylgruppe oder überhaupt von Doppelbindungen. Eine Beschränkung dieser Eigenschaft tritt nur ein, wenn die benachbarten Gruppen zu stark sauren Charakter besitzen[2]).

[1]) Ber. 41, 3334, 3761, 4123 (1908); Ber. 42, 785 (1909); Ber. 43, 229, 1827 (1910).

[2]) *Kostenbader*, Diss. 1909, S. 11—12.

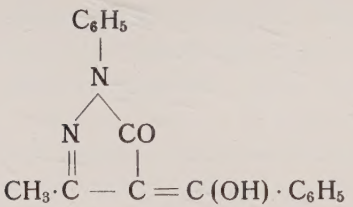
Die Zahl der mit Hilfe dieser Methode durchgeführten Synthesen ist sehr hoch. Besonderes Interesse fanden von jeher die hieraus resultierenden Verbindungen, wenn sie die Erscheinung der **Tautomerie** zeigen. Auf dem Gebiete der Ketoverbindungen besteht diese bekanntlich darin, daß sich Abkömmlinge von zwei verschiedenen Formen, der „Keto-" und der „Enolform", darstellen lassen, ohne daß diese Formen selbst isolierbar waren.

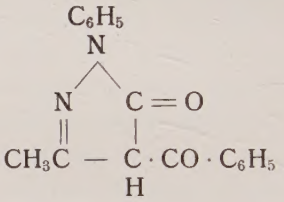
Die Vermehrung der Anzahl solcher Substanzen, wie sie zum großen Teil durch die Methode der Esterkondensation ermöglicht wurde, hat dann schließlich zur Entdeckung solcher Fälle geführt, in denen „Keto-" und „Enolform" getrennt dargestellt werden konnten, Formen, die man jetzt wegen ihrer gegenseitigen Umwandelbarkeit als **Desmotrope** bezeichnet. Das erste Beispiel bietet in dieser Hinsicht der Formylphenylessigester[1]); neuerdings sind auf dem Gebiet der Tautomerie durch die Untersuchungen *Knorrs*[2]) und *Kurt H. Meyers*[3]) am Acetessigester neue Perspektiven eröffnet worden. *Knorr* vertritt jetzt die Ansicht, daß zwischen Tautomerie und Desmotropie kein prinzipieller, sondern nur noch ein gradueller Unterschied besteht.

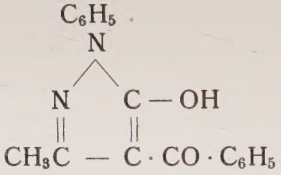
Im letzten Jahrzehnt hat die mehrfach umstrittene Frage nach der Struktur des benzoylierten 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolons durch *Michaelis*[4]) anscheinend auch zur Entdeckung eines Desmotropiefalls geführt. Die vorliegenden kurzen Mitteilungen lassen ein ganz typisches Bild der Desmotropie erkennen. Die beiden

[1]) *W. Wislicenus,* Ber. 20, 2934 (1887).
[2]) Ber. 44, 1138 (1911).
[3]) Ann. 380, 212 (1911).
[4]) Ber. 41. 2668 (1908).

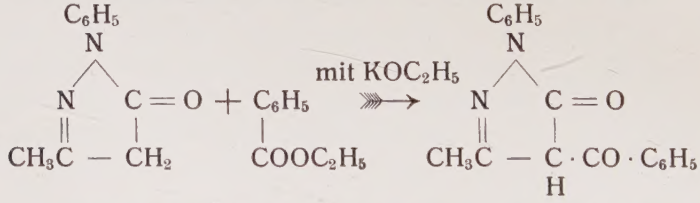
Modifikationen zeigten sich gegen verschiedene Arten von Lösungsmitteln empfindlich und umwandlungsfähig ineinander. Es handelt sich um das 1-Phenyl-3-methyl-4-benzoyl-pyrazolon, das in folgenden Formeln auftreten könnte:







Obwohl *Michaelis* die frühere Darstellungsweise [1]) dieses Körpers verbesserte, ist dennoch der Weg noch etwas umständlich, der zu dieser Verbindung führt. Es schien daher verlockend, einmal zu versuchen, auf einfachere Weise aus 1-Phenyl-3-Methyl-Pyrazolon durch Kondensation mit Benzoesäureester zu ihr zu gelangen:



Wie mir privatim mitgeteilt wurde, ist von *W. Wislicenus* und *Elvert* dieser Versuch gemacht worden. Er

[1]) *Nef*, Ann. 266, 127 (1891).

führte aber nicht zum Ziel. Auch die sonst wirksameren Kondensationsmittel, Kaliumäthylat in ätherisch-alkoholischer Lösung und in trockenem Zustand, brachten keinen Erfolg. Die Eigenschaft des Pyrazolons, ein Alkalisalz zu bilden, mag, wie schon oben erwähnt, hinderlich gewesen sein. Dann ist auch der Benzoesäureester keine der reaktionsfähigsten Esterkomponenten.

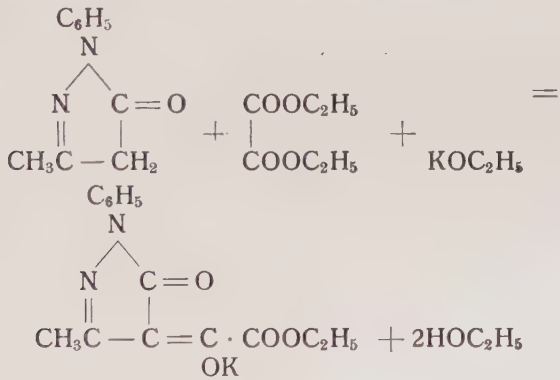
Wenn nun das Pyrazolon überhaupt kondensierbar war, so mußte es wenigstens mit Oxalester in Reaktion treten. Seine sonstige Struktur, die Doppelbindungen in der Nähe der Methengruppe, ließen dies als möglich erscheinen. Tatsächlich ist es auch, ebenfalls im Privatlaboratorium von *W. Wislicenus, Elvert* gelungen, diese Kondensation durchzuführen.

Ausgehend von den *Elvertschen* Versuchen, hat vorliegende Arbeit die Oxalesterkondensation mehrerer Pyrazolone sowie die Darstellung einiger Derivate der daraus resultierenden Ester zum Inhalt.

Allgemeiner Teil.

1-Phenyl-3-Methyl-5-Pyrazolon und Oxalester.

Zur Kondensation von 1-Phenyl-3-methylpyrazolon und Oxalester wurden molekulare Mengen beider Komponenten mit der berechneten Menge Kaliumäthylat in alkoholisch-ätherischer Lösung vereinigt, wobei eine Reaktion nach folgender Gleichung eintritt:

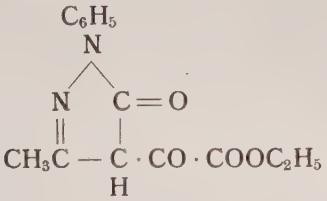


Es resultierte ein **Kaliumsalz** des 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon-4-glyoxylesters. In Wasser löst es sich mit neutraler Reaktion und zersetzt sich bei 138—145°. Die Ausbeute war beinahe theoretisch.

Das gleiche Kaliumsalz entstand auch, wenn statt einem Mol Kaliumäthylat zwei Mol angewendet wurden.

Daraus geht hervor, daß sich Oxalester nur einmal mit dem Phenylmethylpyrazolon kondensieren läßt.

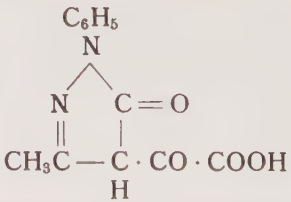
Der **freie Ester**



entsteht beim Ansäuern der wässrigen Lösung des Kaliumsalzes. Aus Ligroin (Siedepunkt 60—70°) umkristallisiert, bildet er schwach gelblich gefärbte Nadeln vom Schmelzpunkt 81—82°. Mit Eisenchlorid zeigt er eine Rotfärbung. Diese Reaktion gibt auch schon das Pyrazolon, aus dem er hergestellt wurde, sowie alle Derivate des Pyrazolons, die in 4-Stellung noch ein verfügbares Wasserstoffatom haben, durch kochendes Wasser mit oder ohne Alkalizusatz wird der Ester glatt verseift.

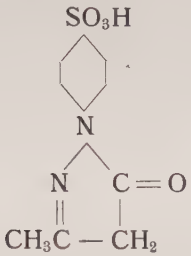
Mit Kupferacetat entsteht ein charakteristisches grünes **Kupfersalz**, während das Phenylmethylpyrazolon in alkoholischer Lösung mit Kupferacetat eine braune Fällung gibt.

Die **Säure**, die man durch Verseifung des Esters erhält,



ist sehr beständig und wird durch längeres Kochen mit überschüssigem Alkali nicht verändert. Aus ihrer

Lösung in konzentrierter Salzsäure erhält man sie ebenfalls unverändert wieder, wenn man mit Wasser verdünnt oder die Säure über Kali verdunsten läßt. Bei 238° schmilzt sie unter Zersetzung. Mit konzentrierter Schwefelsäure geht sie bei höherer Temperatur unter Abspaltung des Oxalsäurerestes über in die Phenylmethylpyrazolonparasulfosäure:



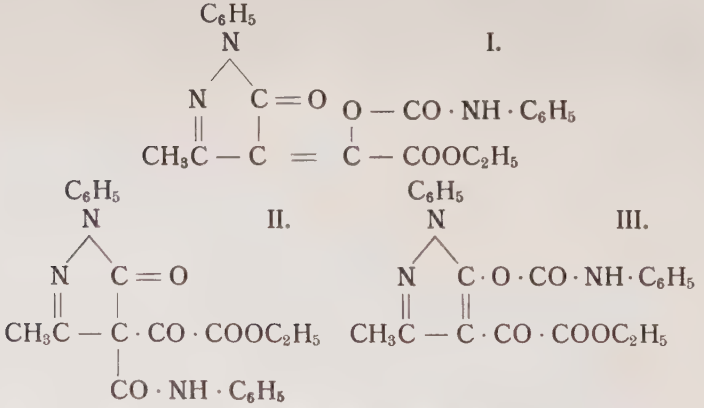
die in der Literatur schon verzeichnet ist.[1]) Die Säure zeigt ferner mit thiophenhaltigem Benzol und konzentrierter Schwefelsäure eine himbeerrote Farbreaktion, die beim Stehen in violett übergeht. Dadurch setzt sie sich mit der Phenylglyoxylsäure in Analogie.[2]) Dieselbe Reaktion zeigt übrigens auch der Ester.

Es ist oben angenommen worden, daß der Oxalester an der 4-Stelle des Pyrazolons eingreift. Es könnte noch die Frage erhoben werden, ob nicht die Kondensation an der Methylgruppe des Pyrazolons eintritt, die sich in 3-Stellung befindet und durch die Nachbarschaft von Doppelbindungen gleichfalls reaktionsfähig sein kann. Daß aber diese Gruppe tatsächlich nicht in Reaktion tritt, geht daraus hervor, daß auch das 1-3-Diphenylpyrazolon, wie unten erwähnt wird, eine ganz analoge Kondensation mit Oxaläther eingeht, wie

[1]) Ber. 25, 1941 (1892).
[2]) *Claisen,* Ber. 12, 1505 (1879).

das Phenylmethylpyrazolon. Hier besteht überhaupt nur in der 4-Stellung eine Möglichkeit für diese Reaktion.

Der 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon-4-glyoxylsäureester reagiert mit **Phenylisocyanat.** Dieses Reagens schon von *Goldschmidt* empfohlen,[1]) ist von *W. Wislicenus* zur Erkennung von Enolformen benützt worden.[2]) Doch ist die Zuverlässigkeit der Reaktion in dieser Richtung mehrfach angezweifelt. Jedenfalls ist es bemerkenswert, daß aus dem Ester mit Phenylisocyanat ohne Verwendung von Lösungsmittel ein farbloses Additionsprodukt entsteht vom Schmelzpunkt 98°. Es kommen drei Formeln in Betracht:

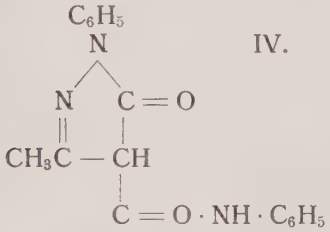


Formel I enthält an der 4-Stellung eine Doppelbindung, die nach den bisherigen Erfahrungen, wie unten bei den Phenylhydrazonen erwähnt wird, Farbigkeit bedingt. Die Substanz ist aber farblos. Die Entstehung einer Substanz von der Formel I ist an sich nicht wahrscheinlich, weil Substanzen, die drei Karbonylgruppen an einem Kohlenstoffatom haben, sehr

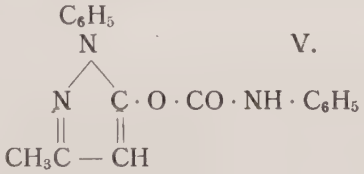
[1]) Ber. 23, 253 (1890).
[2]) Ann. 291, 154 (1896).

wenig beständig sind und sich auch nicht gerade leicht bilden. So bleibt nur die Formel III als wahrscheinlich übrig. Man müßte dann freilich auch annehmen, daß das Phenylmethylpyrazolon selbst zur Bildung einer analogen Verbindung befähigt wäre. Das ist nun in der Tat der Fall.

Es wurde Phenylmethylpyrazolon für sich allein in Reaktion mit Phenylisocyanat gebracht. Das entstandene Karbanilid gab keine Eisenchloridreaktion mehr, woraus man schließen kann, daß die addierte Gruppe nicht wie in IV zum Kohlenstoff, sondern zum Sauerstoff (V) in Stelle 5 getreten ist.



IV.



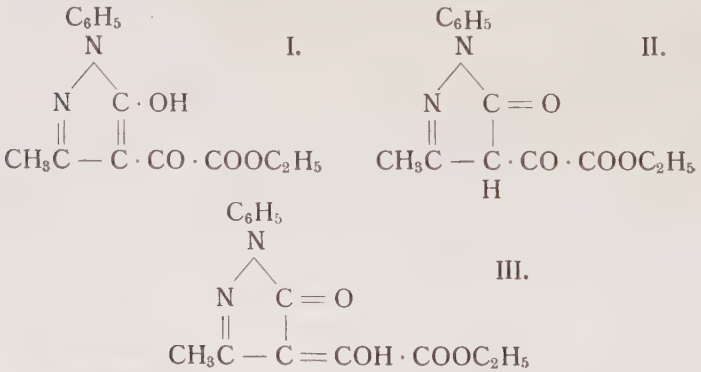
V.

Auch beim Karbanilid des Phenylmethylpyrazolonglyoxylesters tritt keine Eisenchloridreaktion auf. Das Karbanilid vom Phenylmethylpyrazolon zeigte sich beim Erhitzen als unbeständig. Es zerfiel in seine ursprünglichen Bestandteile.

Beim Einleiten von **Ammoniak** in eine Benzollösung von Phenylmethylpyrazolonglyoxylsäureester fiel sofort ein Ammonsalz in gelblichen Flocken aus. Nach *Hantzsch*[1]) zeigt diese „Ammoniakreaktion" eine Enolform an, indessen ist die Allgemeingültigkeit dieser Reaktion von *Knorr*[2]) auf Grund seiner Erfahrungen beim Diacetbernsteinsäureester bestritten worden.

[1]) Ber. 35, 232 (1902).
[2]) Ber. 37, 3493 (1904).

Die **Eisenchloridreaktion** des Phenylmethylpyrazolonglyoxylsäureesters kann für die Frage, ob der Glyoxylsäurerest in Enol oder Ketoform vorliegt, nicht von Bedeutung sein, weil ja schon das Phenylmethylpyrazolon für sich allein eine Färbung mit Eisenchlorid zeigt. Eine kolorimetrische Vergleichung der Eisenfärbung in Alkohol- und Benzollösung nach *W. Wislicenus*[1]) zeigt eine allerdings sehr geringe Intensitätssteigerung in Alkohol, der demnach etwas mehr von einer Enolform enthalten muß, als dies in der Benzollösung der Fall ist. Da die alkoholische Lösung aber weniger gelb gefärbt ist als die benzolische, so wird die in ihr reichlicher als in der Benzollösung vorhandene Enolform wahrscheinlich eine farblose Enolform (I) sein. In der Benzollösung würde durch die Anwesenheit von mehr Ketoform (II) die etwas schwächere Eisenreaktion ihre Erklärung finden. Die stärker gelbe Farbe deutet aber zugleich auf einen Gehalt an gelber Enolform (III), so daß Gleichgewicht zwischen drei Formeln anzunehmen wäre, das der Alkohol etwas nach I, Benzol etwas nach III verschiebt:



[1]) Ber. 32, 2837 (1899) und 44, 1565 (1911).

Bei der Untersuchung der Einwirkung von **Brom** auf den Phenylmethylpyrazolonglyoxylsäureester stellte sich heraus, daß Überschuß von Brom zur teilweisen Oxydation zu Pyrazolblau führt. Neben Pyrazolblau entsteht dabei ein weißer Körper. Der gleiche Körper entsteht bei Einwirkung von einem Mol Brom auf den Ester. Es schmilzt und zersetzt sich bei 186°. Seine Zusammensetzung und Konstitution wurde wegen der Schwierigkeiten der Reinigung nicht aufgeklärt. Seine Analyse ergab Zahlen, die etwa auf $C_{10}H_{10}O_2N_2Br_2$ stimmten.

Von den **Derivaten** des Esters und der Säure sind die **Phenylhydrazone** von besonderem Interesse. Bei der Kondensation des 1-Phenyl-3-methylpyrazolonglyoxylesters mit Phenylhydrazin in beliebigen Lösungsmitteln erhält man ein Phenylhydrazon dieses Esters. Es bildet, aus Alkohol umkristallisiert, fast farblose, etwas gelbliche Nädelchen und schmilzt bei 183—184°. Ihm beigemengt findet sich im Rohprodukt in kleinen Mengen ein Körper von gelber Farbe, kurze Prismen oder Blättchen. Er wurde erst für ein Isomeres des obigen Phenylhydrazons gehalten, bis seine Reindarstellung ergab, daß es sich um ein entsprechendes Derivat der Säure handelt, das durch partielle Verseifung entstanden sein mußte. Sein Schmelzpunkt ist 198°. Wenn man dagegen die Säure selbst in alkoholischer Lösung mit Phenylhydrazin kondensiert, so entsteht nur ein ganz schwach gelblich gefärbtes Phenylhydrazon, welches aus Alkohol in Nadeln vom Schmelzpunkt 205—206° kristallisiert. Es ist isomer zu dem oben erwähnten gelben Nebenprodukt, das bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf den 1-Phenyl-3-methylpyrazolon-glyoxylester erhalten wird. Die beiden

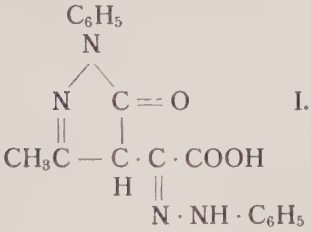
Isomeren ließen sich aber bisher nicht ineinander überführen. Wenn man das gelblichweiße Phenylhydrazon des Esters in alkoholischer Lösung offen stehen läßt oder kocht, tritt leicht Verseifung zu dem eben erwähnten Körper vom Schmelzpunkt 205—206° ein. Der stark gelb gefärbte Körper vom Schmelzpunkt 198° ließ sich nicht wieder verestern, auch gelang keine Umwandlung der beiden Formen des Säurephenylhydrazons ineinander. Es liegt hier also ein Fall von Isomerie bei Phenylhydrazonen vor, der allerdings nicht völlig aufgedeckt werden konnte. Es fehlen die isomeren Abkömmlinge des Esters und von denen der Säure konnte das eine nur als Nebenprodukt in kleiner Menge erhalten werden. Vollkommener konnte dieser Isomeriefall bei dem 1-3-Diphenyl-bzw.1-Tolyl-3-methyl-5-pyrazolon-4-glyoxylester aufgeklärt werden, wie unten erwähnt wird. Der auffallendste Unterschied der Isomeren beruht auf der Farbe, tief gelb und gelblich weiß.

Isomerie bei Phenylhydrazonen ist schon mehrfach beobachtet worden. Eine Zusammenfassung haben *Lockemann* und *Liesche* [1]) gegeben. Danach ist die Konstitutionsfrage bei den Isomeren noch nicht völlig geklärt. Am meisten scheint man sich der Annahme eines Stereoisomerieverhältnisses zuzuneigen, ohne daß zwingende Beweise vorlägen. Die von *Lockemann* und *Liesche* zusammengestellten Fälle zeigen zwei durch ihre Schmelzpunkte und Stabilität sich unterscheidende Formen, die durch verschiedene Einflüsse, so auch durch Lösungsmittel, meist ineinander umgewandelt werden können. In dem von mir untersuchten Falle war eine gegenseitige Umwandelbarkeit bisher nicht auffindbar

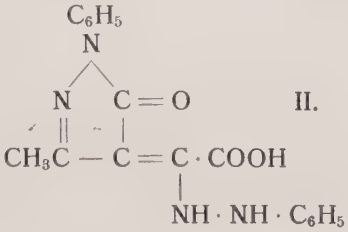
[1]) Ann. 342, 15. [1905.]

und somit keine vollkommene Analogie mit den in der Literatur verzeichneten Fällen herzustellen. Aus diesem Grunde kann die Konstitution der isomeren Phenylhydrazone nicht mit Bestimmtheit angegeben werden. Die Fälle werden mit der völligen Aufklärung des ganzen Gebietes isomerer Phenyhydrazone sich auch erledigen. Doch sind dazu jedenfalls noch eingehende Untersuchungen nötig.

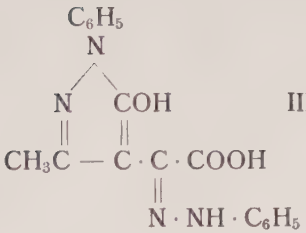
Abgesehen von einer geometrischen Isomerie müßten die folgenden Strukturformeln einer näheren Betrachtung unterworfen werden:



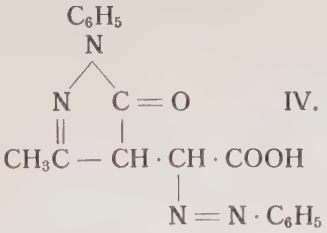
I.



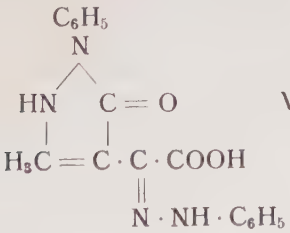
II.



III.



IV.



V.

Von diesen Formeln würden IV (Azostruktur) und V (Antipyrinstruktur) wohl am wenigsten in Betracht kommen. Gegen IV spricht die Reaktion mit konzentrierter Schwefelsäure und Kaliumbichromat,[1]) von *W. Wislicenus* erstmals auf ähnliche Phenylhydrazone angewandt.[2]) Ihr Auftreten ist nur für phenylhydrazonartige Stickstoffbindungen bekannt. Diese Reaktion ist hier umso bemerkenswerter, als das Ausgangsmaterial, das Phenylmethylpyrazolon, die sonst bei Pyrazolonen häufige *Bülowsche* Reaktion nicht zeigt. Der gelbe Körper vom Schmelzpunkt 198° zeigt hierbei Rotfärbung, der fast weiße Körper vom Schmelzpunkt 205 bis 206° färbt sich mit dem Reagens grün. Für Formel V findet sich nirgends ein Analogon.

Dagegen könnte die Farbe des einen Isomeren mit der Formel II in Einklang gebracht werden, da ähnliche Fälle von Doppelbindungen an Stelle 4 im Pyrazolonkern ebenfalls Farbe zeigen, z. B.:

1-Phenyl-4-benzilidenpyrazolon, rötlich gelb. *Claisen* und *Haase* Ber. 28. 29.

1-Phenyl-3-methyl-4-methylenpyrazolon, orangegelb. *Pelizzari,* Gazz. 18 (1888) S. 340. Gazz. 19 (1889) S. 397.

1-Phenyl-3-methyl-4-isopropylenpyrazolon, gelb. *Knorr,* Ann. 238. 180.

1-Phenyl-3-methyl-4-benzilidenpyrazolon, tief orangerot. *Knorr,* Ann. 238, 179.

Im übrigen cf. *Georg Cohn* „Pyrazolderivate" S. 320 ff.

Eine Ausnahme scheint nur zu bilden: 1-Phenyl-3-methyl-4-isobutylidenpyrazolon, weiß. *Ziegenbruch,* Diss. Jena 1891. *Schwimmer,* Diss. Jena 1892.

[1]) *Bülow,* Ann. 236, 195 (1886).
[2]) Ann. 246, 320 (1888).

Forster und *Zimmerli*[1]) bringen allerdings auch Farbunterschiede mit geometrischer Isomerie in Beziehung. Es handelt sich da um das Phenylhydrazon des Kampherchinons, dessen einer, stärker gefärbten Modifikation sie die Synstellung zuschreiben, wobei sie die Farbe auf die größere Konzentration der Doppelbindungen zurückführen.

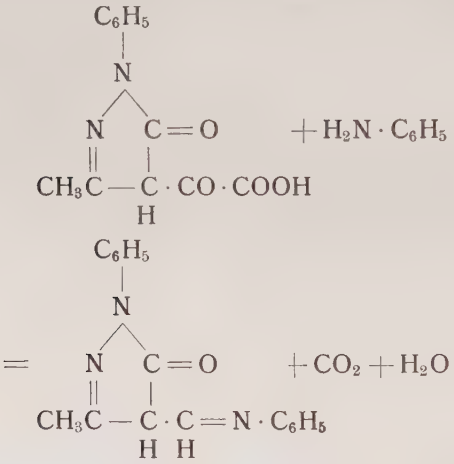
Am wahrscheinlichsten ist es nach diesen Darlegungen, daß für die gelben Formen die Formel II, für die farblosen (oder fast farblosen) die Formel I zutrifft. Zwischen Formel I und III würde dann ein Tautomerieverhältnis anzunehmen sein. Da die **Ester** dieser Säuren in Soda löslich sind, so würde in den gelösten Salzen die letztere Form (III) vorzuziehen sein.

In Erwägung der im allgemeinen günstigen Kristallisationsverhältnisse bei den Bromverbindungen schien es aussichtsvoll, durch Bildung der **Parabromphenylhydrazone** zu zwei Isomeren des Phenylmethylpyrazolonglyoxylesterprodukts zu gelangen. Es ließ sich aber nur die Entstehung **eines** Parabromphenylhydrazons bei diesem Ester konstatieren. Die Farbe dieser bei 214^0 schmelzenden Substanz ist ein blasses, grünliches Gelb. Im Gegensatz zum Verhalten des Esters, aus dem sie hergestellt wurde, sowie anderer Derivate dieses Esters steht die Beständigkeit der Substanz gegen verseifende Mittel. Kochen mit der berechneten Menge Natronlauge führt keine Veränderung herbei.

Zur weiteren Charakterisierung der 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon-4-glyoxylsäure wurde ihr Verhalten gegen **Anilin** studiert. Es zeigte sich dabei, daß auch hier die schon mehrfach erwähnte Ähnlichkeit mit der

[1]) Journ. Chem. Soc. 99, 432 (1911).

Phenylglyoxylsäure vorhanden ist. Aus Phenylglyoxylsäure erhielt *Simon*[1]) beim Erhitzen mit Anilin unter Kohlensäureabspaltung Benzilidenanilid. Auch die vorliegende Ketosäure, die sich schon beim Vereinigen mit Anilin stark erwärmte, zeigte beim höheren Erhitzen Gasentwicklung und ging in das Anilin des 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon-4-aldehyds über nach der Gleichung:



Aus Benzol umkristallisiert, hatte der Körper den Schmelzpunkt 152°. Seine Farbe ist ein schönes, grünstichiges Gelb. Ein blaßgelbes Nebenprodukt vom Schmelzpunkt 173°, das in geringer Menge entstand, wurde nicht weiter untersucht.

Wegen der schönen Farbe dieses Anilids wurde der Versuch gemacht, aus diesem Körper ein Derivat mit färbenden Eigenschaften zu bilden. Und zwar wurde in erster Linie erstrebt, durch Einführung einer Sulfogruppe dieses Ziel zu erreichen. Das direkte Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure führte zu

[1]) Ann. Chem. Phys. 7. Serie 9. Bd. S. 505 (1896).

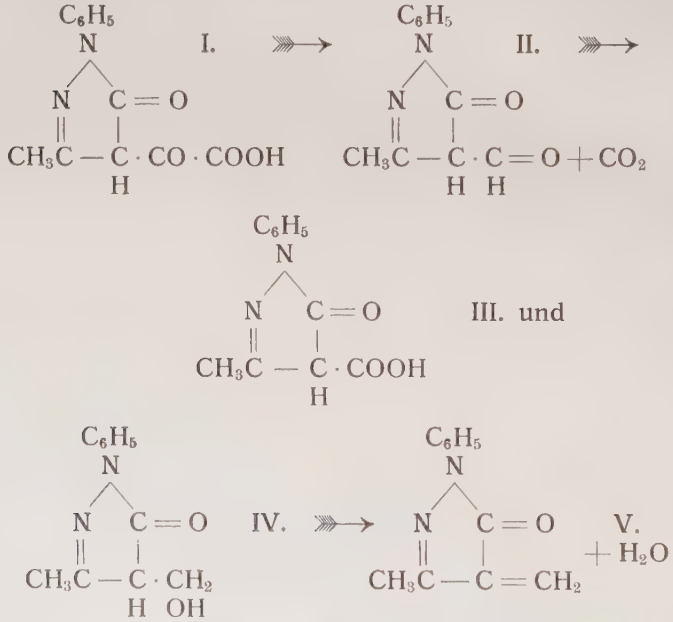
einem Produkt, dessen Ausfärbung auf Wolle einen schmutzigen, gelben Ton erzeugte. Auch der Versuch, durch Erhitzen der Phenylmethylpyrazolonglyoxylsäure mit Sulfanilsäure in der Bombe eine gelbe Sulfosäure zu erhalten, war ohne Ergebnis. Die Sulfanilsäure hatte gar nicht eingewirkt.

Bei diesem **Erhitzen in der Bombe** auf 160° unter Zusatz von Alkohol war aus der Phenylmethylpyrazolonglyoxylsäure ein brauner Körper geworden. Man gelangte zu diesem Resultat auch beim bloßen Erhitzen in der Bombe mit Äthylalkohol oder Methylalkohol ohne Zusatz von Sulfanilsäure. Der so erhaltene Körper kristallisiert aus Alkohol in seidenglänzenden, orangegelben Nadeln vom Schmelzpunkt 179—180°. Weitere Versuche ergaben, daß Phenylmethylpyrazolon, für sich allein mit Alkohol in der Bombe erhitzt, sich nicht verändert. Gleiche, molekulare Mengen von Phenylmethylpyrazolon und Phenylmethylpyrazolonglyoxylsäure in derselben Weise erhitzt, ergaben wieder das obige Produkt, wobei aber nur die Säure sich verändert hatte; das Pyrazolon kam unverändert wieder zum Vorschein.

Bei näherer Untersuchung gelang es, den so erhaltenen Körper mit dem 1-Phenyl-3-methyl-4-methylen-5-pyrazolon von *Pelizzari*[1]) zu identifizieren. Der Schmelzpunkt weicht etwas ab, *Pelizzari* gibt 178° an. Dagegen stimmen überein die Zahlen der Analyse, dann verschiedene Reaktionen, so die Entfärbung mit Zink und Essigsäure, die Löslichkeit in Soda mit gelber Farbe, das Ausbleiben der Eisenchloridreaktion, der *Bülow*'schen Reaktion und der Reaktion mit salpetriger

[1]) Gazz. 18 (1888) S. 340 u. 19 (1889) S. 397. — Ann. 255. 234.

Säure. Diese Reaktionen, von denen nur die Entfärbung mit Zink schon von *Pelizzari* angegeben wird, wurden mit einem Vergleichspräparat angestellt, das nach den *Pelizzari*'schen Angaben aus Phenylmethylpyrazolon und Alloxan dargestellt worden war[1]). Von der Umwandlung der Glyoxylgruppe des Ausgangsmaterials in die Methylengruppe kann man sich folgendes Bild machen:



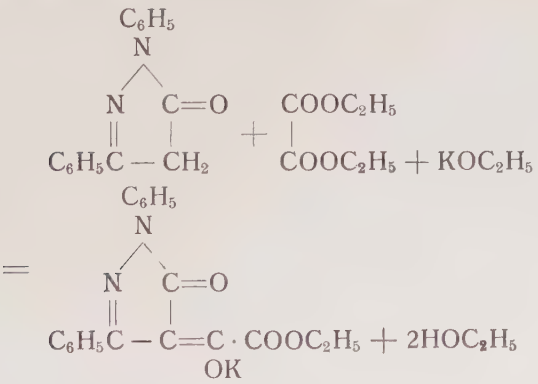
Demnach geht zunächst I über in II unter Kohlensäureabspaltung. Dieser Pyrazolonaldehyd könnte sich teils zur Säure (III) oxydieren, teils zum Alkohohl (IV) reduzieren. Dieser ist schon ein *Pelizzari*'sches Zwischen-

[1]) Dieses Präparat stellte Herr *Bilfinger* dar, der es mir in liebenswürdiger Weise zur Verfügung stellte.

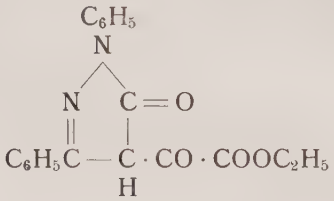
produkt zum Methylenpyrazolon (V) und ist nach den Angaben dieses Forschers imstande, schon beim Kochen mit Alkohol unter Wasserabgabe in dieses überzugehen. Zum Beweis dieser Annahmen gehört nun noch die Isolierung des als Nebenprodukt entstehenden Körpers von der Formel III. Diese Pyrazolonkarbonsäure ist in der Literatur noch nicht bekannt, nur ihr Ester wurde schon dargestellt[1]). Ein in geringen Mengen als Nebenprodukt bei obigen Versuchen entstehender weißer Körper, der bei 280° noch nicht schmolz, könnte diese Säure sein. Er wurde aber wegen der geringen Menge, die aus den schmierigen Beimengungen isoliert werden konnte, nicht weiter bearbeitet. Ein Versuch, ihn mit Alkohol und Salzsäure zu verestern, ließ ihn unverändert.

1-3-Diphenylpyrazolon und Oxalester.

Analog dem 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon wurde auch das 1-3-Diphenylpyrazolon mit Oxalester zur Reaktion gebracht. Als Kondensationsmittel wurde sowohl Kalium- als auch Natrium-äthylat benützt, ohne merklichen Unterschied in der Ausbeute.

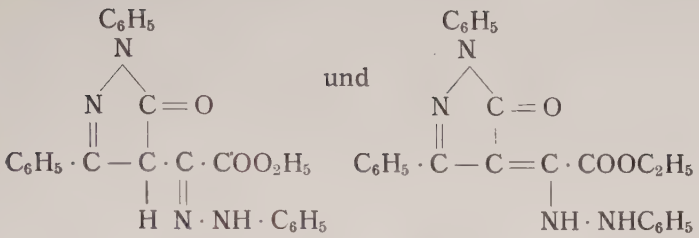


Die Kalium- und die Natriumverbindung fallen schmierig aus und lassen sich schwer reinigen. Ein goldgelbes **Kaliumsalz** des entstehenden 1-3-Diphenyl-5-pyrazolon-4-glyoxylesters konnte zwar schließlich isoliert werden, doch ergaben die Analysen zu hohe Werte für Kalium. Seine Reaktion in Wasser ist neutral, Schmelzpunkt 156 °, im vorgewärmten Bad 115—120 °. Der **freie Ester**



entsteht aus seinen Alkalisalzen beim Ansäuern. Er hat in reinem Zustand den Schmelzpunkt 109 ° und kristallisiert aus Äther in glänzenden, nur schwach gelb getönten Nadeln. Er zeigt eine intensive rote Eisenchloridreaktion. Mit Kupferacetat fällt ein charakteristisches **grünes Kupfersalz** aus.

Mit **Phenylhydrazin** bildet der 1-3-Diphenylpyrazolonglyoxylester, in Chloroform oder Methylalkohol kondensiert, ein weißes Phenylhydrazon vom Schmelzpunkt 208—209 °. Beim Umkristallisieren aus verdünntem Äthylalkohol geht dieses in ein Isomeres über vom Schmelzpunkt 204—205 °, das gelb gefärbt ist. Bei Kondensationen in Benzollösung entsteht sofort und ausschließlich die gelbe Form. Chemische Unterschiede zwischen den beiden Formen treten nicht auf. Eine Rückverwandlung der gelben Form in die weiße scheint nicht zu gelingen. Es kämen folgende Formeln in Betracht:

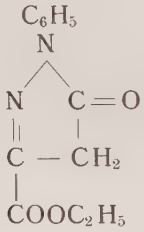


Die hier weniger deutlich ausgeprägte Isomerie der Phenylhydrazone schließt sich in ihrem Verhalten den Phenylhydrazonen der 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon-4-glyoxylsäure und des unten erörterten 1-Paratolyl-3-methyl-5-pyrazolon-4-glyoxylesters an.

Die Kondensation von Oxalester mit 1-3-Diphenylpyrazolon gibt eine weniger gute Ausbeute als mit Phenylmethylpyrazolon. Die Analogie tritt jedoch bei den Phenylhydrazonen des Esters deutlich hervor, nur daß hier die Isomeren etwas vollständiger bearbeitet werden konnten. Der Diphenylpyrazolonglyoxylsäureester unterscheidet sich von dem Phenylmethylderivat am auffallendsten durch eine größere Beständigkeit den verseifenden Agentien gegenüber. Auf keinem Weg ist es gelungen, dem Diphenylpyrazolonglyoxylester in die zugehörige Säure überzuführen. Kochen mit Kalilauge, mit äthylalkoholischer Natronlauge, mit methylalkoholischer Kalilauge, veränderte den Ester nicht. Unter der Einwirkung von konzentrierter Salzsäure ging er in verschiedene Produkte unbekannter Konstitution über, Säure aber entstand hierbei nicht.

1-Paratolyl-3-Methyl-5-Pyrazolon und Oxalester.

Die vorausgegangenen Versuche machten es wünschenswert, zum Vergleich noch weitere Pyrazolone in den Kreis dieser Untersuchungen zu ziehen. Zunächst wurden zu diesem Zweck Experimente mit dem 1-Phenyl-5-pyrazolon-3-karbonsäureester[1]) angestellt.

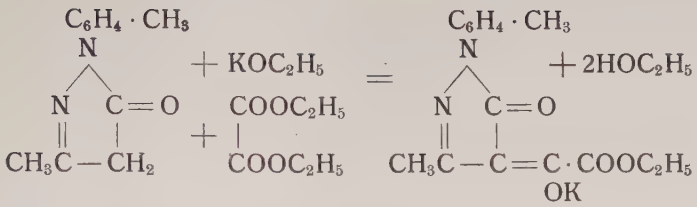


Es erwies sich als unmöglich, von diesem Pyrazolon das den oben beschriebenen entsprechende Glyoxylsäureesterderivat zu bilden, weil es mit allen Mitteln nicht gelang, den Oxalester in diesem Fall zur Kondensation zu bringen. Hier scheint die Karbäthoxylgruppe den sauren Charakter der Wasserstoffatome in 4-Stellung so zu verstärken, daß er ihre Reaktionsfähigkeit als Methenkomponente aufhebt.

Als geeigneter zeigte sich das 1-Paratolyl-3-methyl-5-pyrazolon[2]). Es wurde in derselben Weise, wie die beiden schon beschriebenen Pyrazolone mit Oxalester kondensiert. Als Kondensationsmittel wurde ausschließlich Kaliumäthylat angewandt.

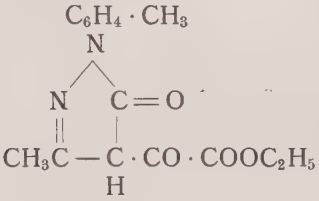
[1]) Aus Oxalessigester. *W. Wislicenus* und *Arnold.* Ann. 246. 331 (1888).

[2]) Aus Paratolylhydrazin und Acetessigester. *Knorr,* Ber. 17. 550 (1884).



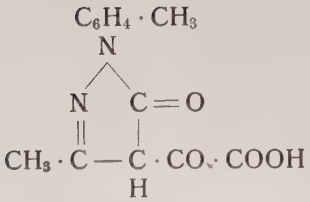
Es resultierte in guter Ausbeute das **Kaliumsalz** des 1-Paratolyl-3-methyl-5-pyrazolon-4-glyoxylsäureesters. Dieses bildet gelbe, seidenglänzende Nadeln, die bei 165° unter Zersetzung schmelzen.

Der beim Ansäuern einer Lösung des Kaliumsalzes freiwerdende **Ester**



ist blaßgelb gefärbt und hat im großen und ganzen die Eigenschaften der beiden oben beschriebenen Pyrazolonglyoxylester. Sein Schmelzpunkt ist 89°. Mit Kupferacetat entsteht ein helles gelbgrünes **Kupfersalz.** Mit Eisenchlorid entsteht erst violette Färbung, dann fällt ein dunkler Niederschlag aus.

Dieser Ester ist verseifenden Mitteln gegenüber ein Mittelding im Verhalten zwischen den vom 1-Phenyl-3-methyl- und vom 1-3-Diphenylpyrazolon abgeleiteten analogen Estern. Er ist an sich beständig und auch in feuchtem Zustand haltbar, bildet aber beim Kochen mit Alkalien ohne weiteres die zugehörige **Säure.**

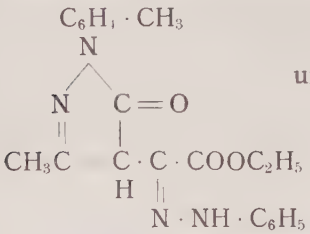


Letztere verestert sich wieder beim bloßen Kochen mit absolutem Alkohol. Die Unterschiede zwischen den drei Pyrazolonglyoxylsäurestern in Bezug auf die Verseifbarkeit sind auffallend groß. Das 1-Phenyl-3-methylderivat verseift sich schon bei Gegenwart von Wasser und die Säure läßt sich mit Alkohol und Chlorwasserstoff nicht verestern. Das 1-3-Diphenylderivat konnte mit Alkali nicht verseift werden. Die Säure ließ sich daher bis jetzt nicht fassen.

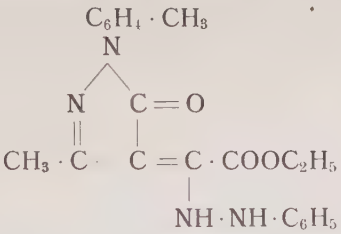
Mit Phenylhydrazin entstehen aus dem Tolylmethylpyrazolonglyoxylester zwei isomere **Phenylhydrazone.** Bei der Kondensation in verschiedenen Lösungsmitteln entstehen beide Formen gleichzeitig. Beim Umkristallisieren aus gewöhnlichem Alkohol erhält man die eine Form rein. Sie bildet fast farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 199°. Die andere Form erhält man beim Umkristallisieren des Gemisches beider Formen aus Chloroform. Sie bildet goldgelbe linealförmige Kristalle vom Schmelzpunkte 210°. Eine Umwandlung beider Formen ineinander konnte nicht erreicht werden. Bei der Behandlung der reinen Formen mit verschiedenen Lösungsmitteln, beim Lösen in Alkalien und Wiederausfällen mit Säuren, sowie beim Lösen in konzentrierter Salzsäure und Wiederausscheiden durch Verdünnen mit Wasser trat keine Veränderung oder Umwandlung auf. In Soda sind beide Isomeren löslich.

Unterschiede zeigen sich im Verhalten gegen Eisenchlorid. Die weiße Form zeigt zuerst intensive und rasche Dunkelrotfärbung, dann Bildung eines dunklen Niederschlags, wobei die Farbe der Lösung in Schmutziggrün übergeht. Die gelbe Form färbt sich etwas langsamer erst braun, dann rot; Niederschlag tritt keiner auf. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich der weiße Körper mit roter Farbe, der gelbe farblos auf. Ersterer färbt sich auf Zusatz von Bichromat grün, letzterer rot.

Für die Annahme eines Desmotropieverhältnisses fehlt die hierfür charakteristische Eigenschaft der leichten Umwandelbarkeit der beiden Formen ineinander, während die Farbunterschiede im Einklang stehen würden. Ob geometrische Isomerie anzunehmen ist, muß vorläufig dahingestellt bleiben. Als nächstliegende, aber nicht bewiesene Annahmen kämen zwar die Formeln



und

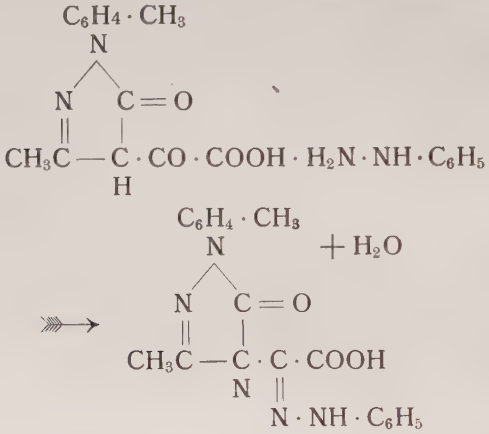


in Betracht. Im übrigen aber gelten dieselben Erwägungen, wie sie oben bei den Phenylhydrazonen der Phenylmethylpyrazolonglyoxylsäure angegeben sind.

Ein Gemisch der beiden Formen vom Schmelzpunkt 199° und 210° in ungefähr gleichen Mengen schmolz bei 192°.

Auch die 1-Paratolyl-3-methyl-5-pyrazolon-4-glyoxylsäure reagiert mit Phenylhydrazin. Bei der Vereinigung beider Bestandteile in Benzollösung wird zunächst

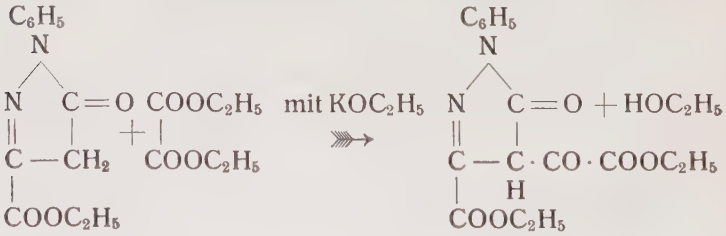
ein Anlagerungsprodukt des Phenylhydrazins gebildet vom Schmelzpunkt 198° in farblosen Nadeln.



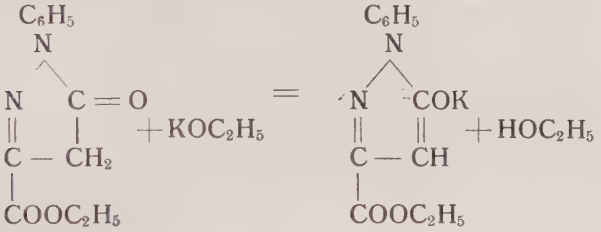
Erst beim Umkristallisieren aus Alkohol entsteht das eigentliche Phenylhydrazon in gelben Blättchen vom Schmelzpunkt 217°. Eine Isomerie konnte hier nicht festgestellt werden.

Versuche mit 1-Phenyl-5-Pyrazolon-3-Karbonsäureester.

Bei dem Versuch, den 1-Phenyl-5-pyrazolon-3-karbonsäureester in derselben Weise, wie die bisher behandelten Pyrazolone mit Oxalester zu kondensieren nach der Gleichung:



war schon die Schwerlöslichkeit dieses Pyrazolons in Benzol oder ähnlichen geeigneten Lösungsmitteln hinderlich. Es konnten also nur Suspensionen angewendet werden. Eine Kondensation war aber überhaupt nicht zu erzielen. Das hat vermutlich seinen Grund darin, daß die in 3-Stellung befindliche Karbäthoxylgruppe einen stark acidifizierenden Einfluß ausübt. Das bewirkt, daß das Kaliumäthylat vollständig zur Salzbildung verbraucht wird und daher nicht mehr als Kondensationsmittel durch Anlagerung an den Oxalester zur Verfügung steht. Tatsächlich entstand nur das **Kaliumsalz** des Phenylpyrazolonkarbonsäureesters:



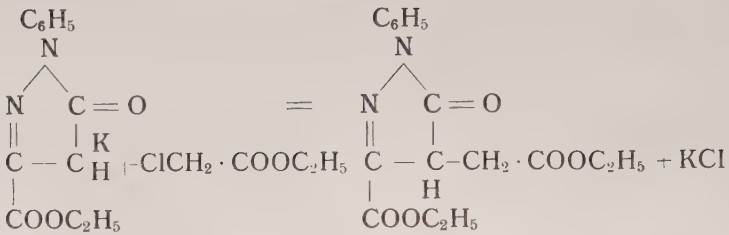
während der Oxalester unverändert blieb. Dieses Kaliumsalz ist in der Literatur noch nicht beschrieben. Es kristallisiert aus Alkohol in ganz dünnen, farblosen Blättchen vom Schmelzpunkt 195—200°.

Lohmeyer[1]) machte den Versuch, mit Hilfe der Alkaliverbindungen des eben genannten Pyrazolons und Chloressigester, analog einer von *Himmelbauer*[2]) mit 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolonkalium und Chloressigester angestellten Reaktion, zum 1-Phenyl-5-pyrazolon-3-karbonsäureester-4-essigester zu gelangen.[3])

[1]) Tübinger Diss. 1912 S. 66.

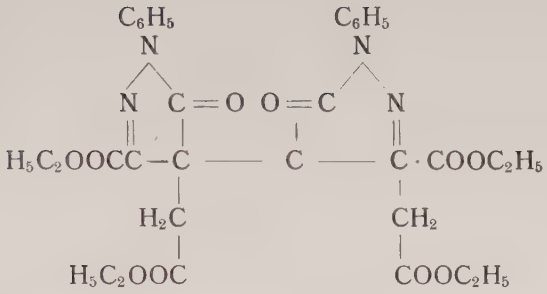
[2]) Journ. pr. 51, 532 (1895) und 54, 199 (1896).

[3]) Aus Oxalbernsteinsäureester. *W. Wislicenus*, Ber. 22, 888 (1889).



Eine Umsetzung im Sinne obiger Gleichung konnte er aber nicht erreichen, sondern erhielt das unveränderte Ausgangsmaterial zurück.

Als ich diesen Versuch ebenfalls unternahm, wobei ich sowohl von der Kalium- als auch von der Natriumverbindung des 1-Phenyl-5-pyrazolon-3-karbonsäureesters ausging und statt Chloressigester auch Bromessigester anwandte, konnte ich den erwarteten 1-Phenyl-5-pyrazolon-3-karbonsäureester-4-essigester auch nicht erhalten, dagegen entstand ein anderes Produkt, ein weißer Körper vom Schmelzpunkt 72°. Abgesehen vom Schmelzpunkte (das erwartete Pyrazolon schmilzt bei 128—130°) unterscheidet sich das so erhaltene Produkt in einigen wesentlichen chemischen Reaktionen von dem in Ber. 22, 888 (1889) beschriebenen 1-Phenyl-5-pyrazolon-3-karbonsäureester-4-essigester. Es fehlt z. B. die für letzteres charakteristische Eisenchloridreaktion, die *Bülow'sche* Reaktion, die Löslichkeit in Säuren und Alkalien. Endlich ergab noch die Molekulargewichtsbestimmung etwa das Doppelte der für das zu erwartende Pyrazolon berechneten Zahl. Nach der Analyse könnte die Substanz ein Abkömmling eines Bipyrazolons von folgender Formel sein:



Das Fehlen der Eisenchloridreaktion, sowie das Verhalten gegen Alkalien wäre dadurch erklärt, daß in dieser Formel kein bewegliches Wasserstoffatom mehr vorhanden ist.

Beim Verseifen dieses Körpers mit Kalilauge wurde ein weißes Kaliumsalz isoliert, das beim Übergießen mit verdünnter Säure unter Kohlensäureentwicklung einen weißen Körper vom Schmelzpunkt 230° ergab, dessen Natur durch weitere Untersuchungen aufgeklärt werden müßte.

Experimenteller Teil.

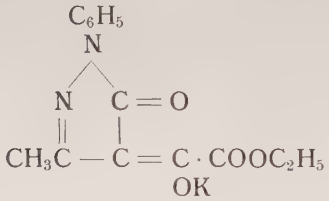
Kaliumsalz des 1-Phenyl-3-Methyl-5-Pyrazolon-4-Glyoxyl-Säureesters.

3,9 g von der Kruste befreites Kalium[1]) wurden in 11,5 g über Natrium destilliertem Alkohol ($2^1/_2$ Mol) und 100 g reinem Äther zur Lösung gebracht. Zu der abgekühlten Lösung wurden 15 g Oxalester, frisch destilliert, gegeben und nach einer Viertelstunde eine kaltgesättigte Benzollösung von 17,5 g 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon in kleinen Portionen unter Umschütteln, bis die jedesmalige Trübung wieder verschwand. Die Reaktionsmasse färbte sich rot und ließ allmählich in glänzenden gelben Kristallen das Kaliumsalz des Phenylmethylpyrazolonglyoxylesters ausfallen, besonders vollständig nach weiterem Zusatz von absolutem Äther.

Die Ausbeute, die bei gut geleiteten Kondensationen 90% der Theorie erreicht, ist abhängig von der Sorgfalt,

[1]) Das in Kugeln käufliche, mit einer braunen Kruste bedeckte Kalium wird in einer Schale in Äther, der mit einigen Tropfen Alkohol versetzt ist, hin und her gerollt, wobei die Kruste abfällt und das Kalium mit silberweißglänzender Oberfläche erscheint. In diesem Zustand wird es unter absolutem Äther abgewogen.

die auf Trocknung der Gefässe und Lösungsmittel, sowie auf Reinigung des Ausgangsmaterials und exakte Einhaltung der Mengenverhältnisse verwendet wurde. Am nachteiligsten wirkt Feuchtigkeit, weshalb alle Öffnungen mit Chlorkalciumröhren verschlossen werden müssen. Das Kaliumsalz wird abgesaugt. In unreinem feuchtem Zustand färbt es sich in Berührung mit der Luft von oben her rot. Den roten Farbstoff kann man durch Auswaschen mit Äther beseitigen. Das auf diese Weise gereinigte Produkt zersetzt sich bei 138—145°.



Analyse:

0,7900 g Subst. 0,2110 g K_2SO4

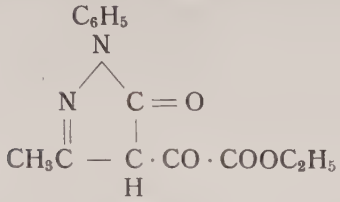
Ber. für $C_{14}H_{13}O_4N_2K$	Gef.
12,5% K	12,0% K (E[1])

Die Mutterlauge des Kaliumsalzes hinterläßt beim Eindampfen ein tief rotes Öl. Beim Schütteln mit verdünnter Säure und Äther resultierte aus dem schmierigen Ätherrückstand noch eine kleine Menge Phenylmethylpyrazolonglyoxylsäure. Der rote Farbstoff, der bei der Kondensation auftritt, verschwindet beim Ansäuern.

---

[1]) Die mit „(E)“ bezeichneten Analysen stammen von Herrn Dr. *Elvert*.

1-Phenyl-3-Methyl-5-Pyrazolon-4-Glyoxylsäure-ester.



Um den Ester aus seinem Kaliumsalz freizumachen, löst man dieses in Wasser auf. Die kühl gehaltene, eventuell filtrierte Lösung läßt man aus einem Tropftrichter in dünnem Strahl nicht zu langsam in verdünnte überschüssige Salzsäure fließen. Die Salzsäure wird stark gekühlt und mit einer Rührvorrichtung in guter Bewegung gehalten. Der Ester fällt in weißen filzigen Nädelchen aus, die Reaktionslösung nimmt eine rahmartige Konsistenz an. Der fertige Ester muß möglichst rasch abgesaugt und durch Streichen auf porösen Ton von Feuchtigkeit vollständig befreit werden. Dann wird er aus Äther oder Ligroin (Siedepunkt 60—70°) umkristallisiert und so von den ihm stets beigemengten kleinen Mengen Säure befreit. Bei seiner Aufbewahrung muß Feuchtigkeit ferngehalten werden, da er sich sonst teilweise verseift.

Man kann die Reaktionsmasse auch ohne Isolierung des Kaliumsalzes aufarbeiten. Man muß diesen Weg einschlagen, wenn etwa, was gelegentlich vorkommt, das Kaliumsalz sich nicht ausscheiden will. Man verfährt dabei, wie oben bei der Mutterlauge des Kaliumsalzes beschrieben wurde, indem man mit verdünnter Säure, am besten Schwefelsäure, und Äther schüttelt. Die ätherische Schicht muß sofort über geglühtem Magnesiumsulfat getrocknet werden und hinter-

läßt beim Eindampfen den Ester meist mit ziemlich viel Säure verunreinigt.

Der Ester kristallisiert aus Ligroin (Siedepunkt 60—70°) in schwach gelb gefärbten Nadeln und hat den Schmelzpunkt 81—82°.

Analyse (E):

0,1158 g Subst. gef. 0,2563 g CO_2, 0,0525 g H_2O
0,1155 g „ „ 0,2582 g CO_2, 0,0532 g H_2O
0,2049 g „ „ 18,4 ccm N (15° 730 mm).

Ber. für $C_{14}H_{14}O_4N_2$		Gef.	
% C	61,3	60,8	61,0
% H	5,1	5,1	5,1
% N	10,2	10,3	

Der Ester ist in Wasser nicht löslich, in den meisten organischen Lösungsmitteln gut löslich. Auch Soda löst ihn auf.

Kupfersalz des 1-Phenyl-3-Methyl-5-Pyrazolon-4-Glyoxylesters.

Aus der alkoholischen Lösung des Esters fällt beim Zusatz einer konzentrierten Kupferacetatlösung ein grünes Kupfersalz aus, das man aus Alkohol umkristallisieren kann. Beim Erhitzen färbt es sich bei 214° dunkel und schmilzt unter Zersetzung bei 220—223°.

Analyse (E):

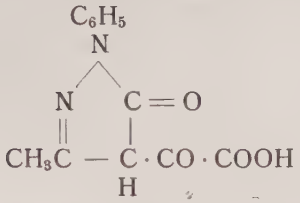
0,2179 g Subst. gef. 0,4380 g CO_2, 0,0850 g H_2O
0,1945 g „ „ 15,6 ccm N (15° 737 mm)
0,2310 g „ „ 0,0310 g CuO

Ber. für $C_{28}H_{26}O_8N_4Cu$		Gef.
% C	55,1	54,8
% H	4,3	4,4
% N	9,2	9,2
% Cu	10,4	10,7

Kohlenoxydabspaltung.

Der 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon-4-glyoxylester sowie die aus ihm entstehende Säure spalten bei Temperaturen über 230° Kohlenoxyd ab, aber nur etwa die Hälfte der berechneten Menge.

1-Phenyl-3-Methyl-5-Pyrazolon-4-Glyoxylsäure.



Zur Darstellung der Phenylmethylpyrazolonglyoxylsäure aus ihrem Ester kocht man diesen kurz mit Kalilauge und fällt die Lösung mit verdünnter Schwefelsäure. Oder man löst den Ester in konzentrierter Salzsäure auf und erhält die Säure beim Verdünnen mit Wasser oder wenn man die Lösung über Kali stehen läßt. Die Säure ist in den organischen Lösungsmitteln und in Wasser schwer löslich und läßt sich am besten aus gewöhnlichem Alkohol umkristallisieren. Sie bildet kleine, gelblich weiße Nadeln und schmilzt bei 238° unter Zersetzung.

Eine Veresterung der Säure mit absolutem Alkohol und trockener Salzsäure gelang nicht. Die Säure wurde fein gepulvert und in wenig absolutem Alkohol suspendiert und ein trockener Salzsäurestrom eingeleitet. Die Säure löste sich dabei auf, kristallisierte aber beim Abdunsten des Alkohols und Wegnehmen der Salz-

säure durch Stehenlassen über Kali unverändert wieder aus.

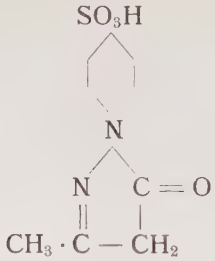
Analyse (E):

0,1370 g Subst. gef. 0,2930 g CO_2, 0,0530 g H_2O
0,1570 g „ „ 15,6 ccm N (15° 733 mm).

Ber. für $C_{12}H_{10}O_4N_2$		Gef.
% C	58,5	58,3
% H	4,1	4,1
% N	11,4	11,4

Die Säure löst sich beim Erwärmen in konzentrierter Schwefelsäure auf mit erst tief grüner, dann allmählich nach rot und braun übergehender Färbung. Mit Kupferacetat entsteht aus Lösungen der Säure ein brauner Niederschlag.

1-Phenyl-3-Methyl-5-Pyrazolon-p-Sulfosäure.



Ein Gewichtsteil 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon-4-glyoxylsäure wurde mit zwei Gewichtsteilen konzentrierter Schwefelsäure erwärmt. Erst bei Temperaturen gegen 200° spaltete sich CO ab, das man anzünden konnte. Dann kam CO_2, und schließlich wurde so hoch erhitzt, daß SO_3-Dämpfe sich entwickelten. Beim Kochen der Reaktionsmasse mit Alkohol fiel ein heller, rötlicher Niederschlag aus: die Parasulfosäure des

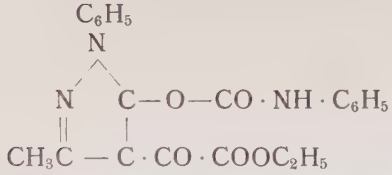
Phenylmethylpyrazolons[1]). Identifiziert wurde das Produkt durch

1. seine Löslichkeitsverhältnisse,
2. Kristallform,
3. Zersetzung zu voluminöser Kohle bei 320°,
4. seinen bitteren Geschmack,
5. gelbes Nitrosoderivat mit salpetriger Säure.

Seine rötliche Farbe dürfte auf Verunreinigungen zurückzuführen sein, wie sie auch bei der Darstellungsweise *Möllenhoffs* beobachtet wurde.

Auch wenn man beim Erhitzen der Phenylmethylpyrazolonglyoxylsäure mit konzentrierter Schwefelsäure nur bis 220° geht, erhält man das gleiche Produkt.

Karbanilid des 1-Phenyl-3-Methyl-5-Pyrazolon-4-Glyoxylsäureesters.



In einem, erst mit Salzsäure behandelten, gut gereinigten und getrockneten Einschlußröhrchen wurde Phenylmethylpyrazolonglyoxylester mit der auf 2 Mol berechneten Menge Phenylisocyanat vereinigt und im zugeschmolzenen Gefäß belassen. Nach einer Stunde war vollständige Lösung eingetreten und es begann die Ausscheidung des Karbanilids. Nach zwölf Stunden war die Masse zum Kristallbrei erstarrt. Das Reaktionsprodukt wurde durch Digerieren mit wenig absolutem Äther gereinigt und abgesaugt. Das überschüssige

[1]) *Möllenhoff*, Ber. 25, 1941.

Isocyanat läßt sich aus dem Filtrat durch Schütteln mit Wasser als Diphenylharnstoff wieder gewinnen und daraus die in Reaktion getretene Quantität des Isocyanats berechnen. Sie betrug ziemlich genau 1 Mol auf 1 Mol Ester. Das Karbanilid läßt sich aus Äther umkristallisieren. Man erhält es dabei in kleinen, farblosen Nädelchen vom Schmelzpunkt 97°. Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt spaltet sich wieder Isocyanat ab, das man am Geruch erkennt.

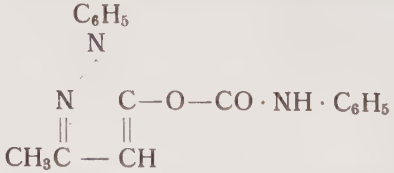
Analyse:

0,1731 g Subst. gef. 0,3173 g CO_2 0,0758 g H_2O
0,1420 g „ „ 13,9 ccm N (18° 729 mm).

Ber. für $C_{21}H_{19}O_5N_3$		Gef.
% C	64,1	64,4
% H	4,9	4,9
% N	10,7	11,1

Das Präparat von der reinen Substanz hat beim Aufbewahren im Laufe von Monaten eine eigentümliche Veränderung erlitten. Es ist gelb geworden und der Schmelzpunkt ist beträchtlich gestiegen. Beim Umkristallisieren aus Aether fallen farblose Nädelchen aus, die bei zirka 230° schmelzen und in Alkohol eine rote Eisenchloridreaktion zeigen. Das ursprüngliche Karbanilid zeigte diese Eisenchloridreation nicht.

Karbanilid des 1-Phenyl-3-Methyl-5-Pyrazolons.



1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon und Phenylisocyanat wurden im Verhältnis 1 zu 1,1 Mol im gereinigten

und gut getrockneten Röhrchen eingeschlossen. Die Reaktionsmasse bildete einen dünnflüssigen Brei. Das Pyrazolon ging merklich in Lösung, gleichzeitig begann aber auch schon die Auscheidung des neu entstandenen Produkts in weißen, glänzenden Blättchen. Wenn man fleißig umschüttelt, ist schon nach einer Stunde der Brei zäh und im Verlauf eines Tages völlig unbeweglich geworden. Das Aussehen ist gallertig und durchscheinend. Erst nach fünftägigem Stehen erstarrt die Masse und es tritt Scheidung ein in einen weißen Kristallkuchen und geringe Mengen Flüssigkeit, das überschüssige Phenylisocyanat. Das so gewonnene Produkt wurde mehrmals aus Ligroin (Siedepunkt 70 bis 100°) umkristallisiert und bildet völlig farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 92—93°.

Analyse:

0,1516 g Subst. gef. 0,3870 g CO_2 0,0741 g H_2O
0,1242 g „ „ 16,6 ccm N (20° 711 mm).

	Ber. auf $C_{17}H_{16}N_8O_2$	gef.
% C	69,4	69,6
% H	5,5	5,5
% N	14,3	14,6

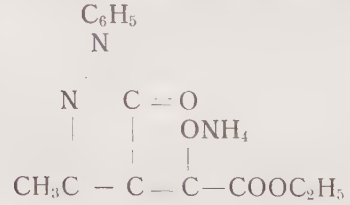
Es ist in Äther besonders leicht löslich, in kaltem Wasser löst es sich nicht.

Beim Erhitzen mit Säuren oder Alkalien, sowie beim trockenen Erhitzen über den Schmelzpunkt und auch beim Kochen mit Wasser tritt Zersetzung in die Bestandteile ein, wobei das abgespaltene Phenylisocyanat leicht an seinem stechenden Geruch erkannt wird. Eine kleine Menge Karbanilid wurde mit Wasser am Rückflußkühler gekocht. Nach kurzer Zeit war der Geruch nach Phenylisocyanat verschwunden. Letzteres hatte sich in Diphenylharnstoff umgewandelt und bildete

einen weißen Niederschlag, der abfiltriert wurde und durch seinen Schmelzpunkt (230°) identifiziert werden konnte. Die Mutterlauge enthielt das Pyrazolon, das sich schon durch die Eisenchloridreaktion zu erkennen gab. Es wurde mit Kochsalz ausgefällt und in Äther aufgenommen. Aus dem Äther kristallisierte es beim Abdunsten und hatte den richtigen Schmelzpunkt (127°).

Ammonsalz des 1-Phenyl-3-Methyl-5-Pyrazolon-4-Glyoxylesters.

Leitet man in eine Benzollösung des Esters trockenes, gasförmiges Ammoniak aus der Bombe ein, so fällt ein Niederschlag in gelben Flocken aus. Seine Konsistenz ist anfangs schmierig, beim Stehenlassen aber wird er hart und kristallin. Nach dem Absaugen zeigt er in feuchtem Zustand orangerote Farbe, nach dem Trocknen sieht er wieder gelb aus. Er schmilzt bei 120—123° unter Gasentwicklung und zeigt die Eigenschaften eines Ammonsalzes. Auch aus einer Lösung des Esters in Äther fällt der gleiche Körper aus. Seine Löslichkeit in Wasser oder Alkohol ist sehr groß, in den übrigen organischen Lösungsmitteln löst er sich schlecht. Eine Reinigung und Analyse gelang nicht. Die Untersuchung der Mutterlaugen ergab, daß der Ester mit Ammoniak quantitativ gefällt worden war. Die gelbe Farbe der Substanz macht es wahrscheinlich, daß ein Salz von folgender Konstitution vorliegt:



Kolorimetrische Messungen der Eisenchloridreaktion.

Als Lösungsmittel wurden benützt: trockenes, thiophenfreies Benzol, Äthylalkohol, über Natrium destiliert, Methylalkohol, über Natrium destilliert. Es wurden 1/10 n — Lösungen von möglichst reinem 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon-4-glyoxylester hergestellt. Die Gefässe waren mit Salzsäure behandelt, sorgfältig gereinigt und getrocknet. Die Vergleiche wurden zwei Tage nach Herstellung der Lösungen angestellt.

I. Vergleich.

a = Äthylalkohol, Farbe hellgelblich, b = Benzol, Farbe gelb. Es wurden je 2 ccm dieser Lösungen entnommen, bei a wurden 2 ccm reines Benzol zugefügt; beide Lösungen wurden mit Äthylalkohol auf 10 ccm aufgefüllt. Dann wurden je drei Tropfen wässerige Eisenchloridlösung (20 : 1000) zugegeben und sofort gemessen.

Schichthöhen: a	b	b : a
8	8,9	1,11
6	6,6	1,10
5	5,4	1,08
7	7,7	1,10
5	5,4	1,08
8	9,0	1,12
6	6,7	1,11
4	4,2	1,05
6	6,6	1,10
7	7,7	1,10
Mittelwert:		1,09

Färbungen: Beide rot, von gleicher Nüance.

Zur Erreichung gleicher Farbintensität mußte demnach von der ursprünglich benzolischen Lösung eine um $^1/_{10}$ höhere Schicht in dem *Dubosq'schen* Kolorimeter eingeschaltet werden. Diese Lösung enthielt also im Augenblick der Messung eine geringere Menge der roten Eisenverbindung und darnach weniger Enol-, mehr Ketoform, als die ursprünglich alkoholische. Daß kein Verdünnungsfehler vorlag, ergaben die Kontrollversuche. Die gemessenen roten Lösungen wurden in kleine Meßzylinder zurückgefüllt und im Dunkeln 48 Stunden stehen gelassen. Die rote Farbe war noch in gleicher Stärke vorhanden, nur war die Intensität in beiden gleich geworden. Verhältnis gleichstark farbiger Schichthöhen 1 : 0,994.

Kontrollmessungen nach 48 Stunden:

Schichthöhen: a	b	b : a
5	5,2	1,04
4	3,9	0,97
6	6,0	1,00
7	6,3	0,90
4	4,0	1,00
8	8,3	1,06
2	1,9	0,95
5	5,1	1,02
3	3,0	1,00
5	5,0	1,00
Mittelwert:		0,994

II. Vergleich.

a = Äthylalkohol, Farbe hellgelblich, m = Methylalkohol, Farbe hellgelblich. Es wurden je 2 ccm dieser Lösungen entnommen, bei a wurden 2 ccm reiner Methyl-

alkohol zugefügt, beide Lösungen wurden auf 10 ccm aufgefüllt. Dann wurden drei Tropfen wässerige Eisenchloridlösung (20 : 1000) zugegeben und gemessen. Unterschied wurde keiner gefunden.

Einwirkung vom Brom auf den 1-Phenyl-3-Methyl-5-Pyrazolon-4-Glyoxylester.

Fügt man zu der gelblichen alkoholischen Lösung des 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon-4-glyoxylesters Brom, so verschwindet die Farbe sofort. Wenn man nach Zugabe von einem Molekül Brom die Lösung verdampft, so hinterbleibt ein deutlich gelbes Öl. Es lieferte beim Auflösen in Chloroform und Abdunsten weiße Kristalle vom Schmelzpunkt 186°.

Analyse: [1])

0,2135 g Subst. gef. 0,2732 g CO_2, 0,0671 g H_2O, 0,0980 Br
0,1832 g „ „ 13,2 ccm N (18° 730 mm)

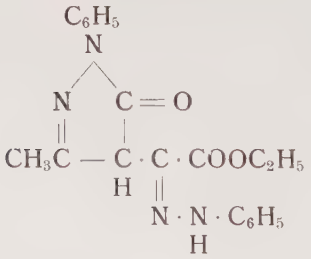
Ber. auf $C_{10}H_{10}ON_2Br_2$		Gef.
% C	34,3	34,9
% H	2,9	3,5
% N	8,0	8,1
% Br	45,7	45,8

Dieser Körper löst sich in Natronlauge und wird durch Säuren wieder unverändert gefällt. Auch Kochen mit Wasser verändert ihn nicht. Mit konzentrierter Schwefelsäure übergossen entwickelt er Bromwasserstoff. Es entsteht eine orangerote Lösung. Aus Eisessig läßt er sich ohne Zersetzung umkristallisieren. Beim Umkristallisieren des oben erwähnten gelben Öls aus Chloroform enthält die Mutterlauge des Körpers

[1]) Das Brom wurde nach der Methode von *Dennstedt* gleichzeitig mit C und H bestimmt.

vom Schmelzpunkt 186° noch einen weißen bromhaltigen Körper vom Schmelzpunkt 100°. Dieser Körper ist in Alkohol und Eisessig leicht löslich, schwer in Benzol und Chloroform. Aus seiner Lösung in Chloroform kristallisierte nach dem Eindampfen der Körper vom Schmelzpunkt 186° aus. Beim Kochen mit wenig Benzol entsteht aus ihm ebenfalls der Körper vom Schmelzpunkt 186°. Die filtrierte Benzollösung ließ Pyrazolblau auskristallisieren. Der Körper vom Schmelzpunkt 100° zeigt beim Erhitzen über seinen Schmelzpunkt Gasentwicklung und wird dann wieder fest, um erst bei 179° zu schmelzen. Offenbar handelt es sich hier um ein bromreicheres Zwischenprodukt, das beim Kochen mit Benzol und beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in die Verbindung vom Schmelzpunkt 186° übergeht. Eine Konstitutionsformel für dieselbe aufzustellen, soll hier unterlassen werden, da keine weiteren Untersuchungen angestellt worden sind.

Phenylhydrazon des 1-Phenyl-3-Methyl-5-Pyrazolon-4-Glyoxylesters.



1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon-4-glyoxylester und Phenylhydrazin werden in Lösungen von Benzol oder Äther oder Chloroform vereinigt. Es kristallisiert ein

Gemenge fast farbloser Nadeln und gelber Prismen aus. Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Alkohol gelangt man zu dem reinen Produkt vom Schmelzpunkt 183—184°, welches eine schwach gelbliche Färbung besitzt.

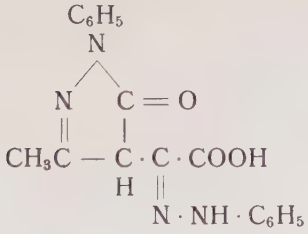
Analyse (E):

0,1355 g Subst. gef. 0,3260 g CO_2 0,0708 g H_2O
0,1739 g „ „ 23,8 ccm N (15° 735 mm).

Ber. auf $C_{20}H_{20}O_3N_4$:		Gef.
% C	65,9	65,6
% H	5,5	5,8
% N	15,4	15,7

Dieses Phenylhydrazon löst sich in konzentrierter Schwefelsäure rot; auf Zusatz eines Körnchens Kaliumbichromat (*Bülowsche* Reaktion) geht die Farbe in grün über.

Phenylhydrazon der 1-Phenyl-3-Methyl-5-Pyrazolon-4-Glyoxylsäure, fast weiß.



Äquivalente Mengen der 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon-4-glyoxylsäure und Phenylhydrazin werden in alkoholischer Lösung vereinigt. Es kristallisiert das Phenylhydrazon in spießigen Nadeln aus, die sich aus gewöhnlichem Alkohol umkristallisieren lassen. Es

ist fast farblos mit einer blassen, grünlichgelben Nüance. Schmelzpunkt 206°.

Analyse (E):

0,1249 g Subst. gef. 0,2937 g CO_2 0,0566 g H_2O
0,2156 g „ „ 0,5102 g CO_2 0,1003 g H_2O
0,1390 g „ „ 21 ccm N (22° 743 mm).

Ber. auf $C_{18}H_{16}O_3N_4$		Gef.	
% C	64,3	64,1	64,5
% H	4,8	5,1	5,2
% N	16,7	17,1	

Veresterung: 0,5 g dieses Phenylhydrazons wurden in 250 ccm absolutem Alkohol gelöst und ein trockener Salzsäurestrom bis zur Sättigung eingeleitet. Dann wurde ein Teil der Lösung im trockenen Luftstrom abdestilliert und der Rest im Exsikkator über Kali abgedunstet. Zurück blieb das oben beschriebene Phenylhydrazon des Phenylmethylpyrazolonglyoxylesters.

Das Phenylhydrazon der Phenylmethylpyrazolonglyoxylsäure ist in allen Lösungsmitteln schwerer löslich als das des Esters. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich mit gelber Farbe. Beim Zufügen eines Körnchens Bichromat wird die Lösung tief grün. Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt zersetzt sich ein Teil der Substanz, der Rest bleibt unverändert.

Phenylhydrazon der 1-Phenyl-3-Methyl-5-Pyrazolon-4-Glyoxylsäure, gelb.

Bei der Kondensation von 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon-4-glyoxylester mit Phenylhydrazin wurde stets ein gelbes Nebenprodukt beobachtet. Eine Trennung des so erhaltenen Gemisches erwies sich als schwierig,

wegen der annähernd gleichen Löslichkeit der beiden Bestandteile. Wohl gelang es, aus Alkohol das Phenylhydrazon des Phenylmethylpyrazolonglyoxylesters schließlich rein zu erhalten, aber aus der Mutterlauge kamen immer wieder Gemische zum Vorschein. Auf folgendem Weg gelang es schließlich, ein reines Präparat des gelben Körpers zu erhalten. Eine frische Kondensationslösung von Phenylmethylpyrazolonglyoxylester und Phenylhydrazin oder eine Auflösung obigen Gemisches in Chloroform wurde, tunlichst konzentriert, dem freiwilligen Abdunsten überlassen. Erschütterungen des Gefässes wurden vermieden. Es kristallisierte das etwas schwerer lösliche, gelbe Produkt aus und wurde von dem spezifisch schwereren Chloroform an der Oberfläche abgeschieden. Die so sich bildende Kristallkruste läßt sich mit dem Spatel abheben und auf Ton streichen. Bei der hierdurch verursachten Erschütterung setzt sofort eine weitere Kristallation der Chloroformlösung ein; es fallen wieder Gemische der weißen und der gelben Substanz aus. Durch Wiederauflösen dieses Niederschlags und Wiederholen obiger Manipulation läßt sich weitere Ausbeute des gelben Körpers erzielen. Eine quantitative Trennung läßt sich zwar nicht durchführen, doch wird immerhin die Mutterlauge an weißem Produkt erheblich angereichert. Vom letzteren ist bei einer Kondensation etwa sechsmal so viel enthalten gewesen als von der gelben Verbindung. Wie die Analyse zeigt, ist sie isomer zu dem oben beschriebenen Phenylhydrazon der Phenylmethylpyrazolonglyoxylsäure. Sie läßt sich aus Chloroform oder Alkohol umkristallisieren und bildet tafelige sechseckige Prismen von leuchtend gelber Farbe und Schmelzpunkt 198—199°.

Analyse:

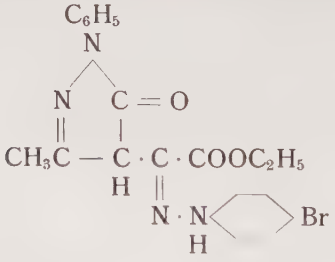
0,1447 g Subst. gef. 0,3420 g CO_2 0,0635 g H_2O
0,1875 g „ „ 0,4398 g CO_2 0,0822 g H_2O
0,1498 g „ „ 22,9 ccm N (21° 733 mm).

Ber. auf $C_{18}H_{16}O_3N_4$		Gef.	
% C	64,3	64,5	64,0
% H	4,8	4,9	4,9
% N	16,7	17,1	

Dieses Phenylhydrazon löst sich in konzentrierter Schwefelsäure farblos und wird bei Zusatz eines Körnchens Bichromat intensiv rot. Erhitzen über den Schmelzpunkt führt die Substanz nicht in ihr Isomeres über.

Ein dieser Form analoges Derivat des Phenylmethylpyrazolonglyoxylesters konnte nicht aufgefunden werden. Intermediär entsteht vielleicht tatsächlich ein solches bei der Kondensation von diesem Ester mit Phenylhydrazin. Nur muß es dann so leicht verseifbar sein, daß es schon durch das bei der Reaktion austretende Wasser in das Säurederivat übergeführt wird.

Parabrom-Phenylhydrazon des 1-Phenyl-3-Methyl-5-Pyrazolon-4-Glyoxylesters.



1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon-4-glyoxylester und p-Bromphenylhydrazin wurden in äquimolekularen

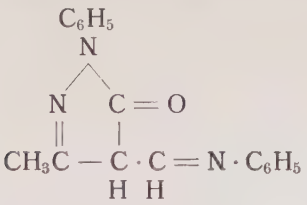
Mengen in alkoholischer Lösung vereinigt. Das Reaktionsprodukt schied sich in bündelförmigen Aggregaten von Nadeln aus. Der Körper ist nach dem Umkristallisieren aus gewöhnlichem Alkohol blaß gelbgrün gefärbt. Schmelzpunkt 214°.

Analyse:

0,1514 g Subst. gef. 0,3029 g CO_2 0,0572 g H_2O 0,0279 g Br
0,1084 g „ „ 0,2161 g CO_2 0,0449 g H_2O 0,0199 g Br
0,0962 g „ „ 0,1876 g CO_2 0,0383 g H_2O 0,0171 g Br
0,0393 g „ „ 27,4 ccm N (18° 732 mm).

Ber. auf $C_{20}H_{19}N_4O_3Br$		Gef.		
% C	54,2	54,6	54,4	53,8
% H	4,3	4,2	4,6	4,4
% Br	18,0	18,4	18,4	17,8
% N	12,6	12,9		

Anilid des 1-Phenyl-3-Methyl-5-Pyrazolon-4-Aldehyds.



Reine 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon-4-glyoxylsäure wurde fein gepulvert mit $1^1/_2$ Mol. Anilin verrieben, dabei trat Erwärmung auf etwa 50—60° ein. Das Gemenge wurde im Heizbad allmählich auf eine Temperatur von 150° gebracht. Es spaltet sich dabei Wasser und Kohlensäure ab, die Farbe wird braun, die Konsistenz halbflüssig. Nachdem die Gasentwicklung aufgehört hatte und die Masse erkaltet war, wurde

durch Digerieren mit heißem Benzol das Anilid herausgelöst. Ein schwerer lösliches Nebenprodukt blieb zurück. Dieses bildete nach dem Umkristallisieren aus viel Benzol kurze dünne Prismen vom Schmelzpunkt 173° und blasser gelbgrüner Farbe. Es wurde wegen zu geringer Menge nicht untersucht.

Das Anilid des Phenylmethylpyrazolonaldehyds kristallisiert aus Benzol in spießigen Nadeln von schöner gelber Farbe und Schmelzpunkt 152°.

Analyse:

0,1419 g Subst. gef. 0,3830 g CO_2 0,0736 g H_2O
0,1613 g » » 22,6 ccm N (24° 734 mm).

Ber. auf $C_{17}H_{15}N_3O$		Gef.
% C	73,6	73,6
% H	5,5	5,8
% N	15,2	15,6

Sulfurierung des Anilids vom 1-Phenyl-3-Methyl-5-Pyrazolon-4-Aldehyd.

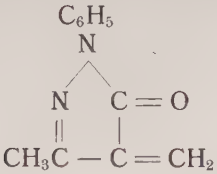
Das Anilid vom 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon-4-aldehyd wurde mit einer Mischung von gleichen Teilen gewöhnlicher konzentrierter und rauchender Schwefelsäure erhitzt. Eine Sulfurierung trat erst bei Temperaturen über 100° ein. Das so erhaltene wasserlösliche Produkt färbte Wolle mit schmutzigem Gelb an.

1-Phenyl-3-Methyl-5-Pyrazolon-4-Glyoxylsäure und Sulfanilsäure.

Die 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon-4-glyoxylsäure wurde in gepulvertem Zustand innig gemengt mit Sulfanilsäure und erhitzt. Die Sulfanilsäure sublimierte heraus, ohne in Reaktion zu treten. Auch durch Kochen

der beiden Säuren in Alkohol am Rückflußkühler wurde eine Kondensation nicht erreicht. Beim Erhitzen in der Bombe blieb die Sulfanilsäure ebenfalls unverändert. Nur die Phenylmethylpyrazolonglyoxylsäure hatte eine Veränderung erfahren.

1-Phenyl-3-Methyl-4-Methylen-5-Pyrazolon.



Um die Veränderung, die beim Erhitzen mit Alkohol und Sulfanilsäure in der Bombe mit der 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon-4-glyoxylsäure vor sich gegangen war, aufzuklären, wurde diese Säure ohne weiteren Zusatz erst mit Äthylalkohol, dann mit Methylalkohol in der Bombe eingeschlossen und eine Stunde lang auf 160—180° erhitzt. Es ergab sich immer das gleiche Resultat. Beim Öffnen zeigte sich in der Bombe starker Druck. Von der ursprünglichen Säure war nichts unverändert geblieben. Das Hauptprodukt bildete große orangegelbe Nadeln, die aus Alkohol umkristallisiert wurden. Schmelzpunkt 179—180°. Es war das 1-Phenyl-3-methyl-4-methylen-5-pyrazolon.

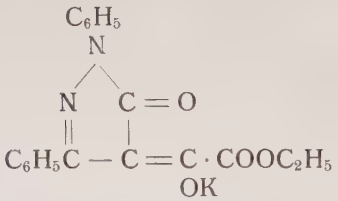
Analyse:

0,1469 g Subst. gef. 0,3795 g CO_2 0,0726 g H_2O
0,1534 g » » 20,8 ccm N (18° 730 mm).

Ber. auf $C_{11}H_{10}ON_2$		Gef.
% C	70,9	70,5
% H	5,4	5,5
% N	15,0	15,3

Aus der Mutterlauge wurden geringe Mengen eines weißen Körpers isoliert, der bei 280° noch nicht schmolz und mit Eisenchlorid einen violetten Niederschlag gab. Er wurde in absolutem Alkohol suspendiert und trockene Salzsäure bis zur Sättigung eingeleitet. Dabei entstand eine klare Lösung. Beim Stehenlassen im Exsikkator über Kali kristallisierte die verwendete Substanz unverändert in sechseckigen Prismen wieder aus.

Kaliumsalz des 1-3-Diphenyl-5-Pyrazolon-4-Glyoxylesters.



Diese Kondensation von 1-3-Diphenylpyrazolon mit Oxalester wurde nach der für das Phenylmethylpyrazolon oben angegebenen Vorschrift ausgeführt.[1]) Die Ausscheidung eines Kaliumsalzes war nicht zu erreichen, selbst nicht durch langes Stehenlassen. Zu seiner Fällung versetzt man die Reaktionslösung entweder direkt mit Ligroin (Siedepunkt 60—70°) oder man kann vorher einen großen Teil der Lösungsmittel abdestillieren. Beim Zusatz von Ligroin entsteht eine milchige, gelbe Trübung der tiefroten Lösung. Der Niederschlag setzt sich allmählich als dickes rotes Öl am Boden ab. Die Mutterlauge kann abgegossen werden und enthält einige Nebenprodukte, die nicht näher untersucht worden sind. Durch Übergießen mit

[1]) Darstellung des Diphenylpyrazolons aus Benzoylessigester. *Knorr*, Ber. 20, 2546 (1887).

absolutem Äther gelingt es, das schmierige Kaliumsalz zum Kristallisieren zu veranlassen. Es löst sich in Wasser und Alkohol äußerst leicht, schwer in Benzol, in Äther gar nicht.

Das Kaliumsalz läßt sich auch darstellen durch Lösen des freien Esters in Kaliumäthylat in alkoholisch-ätherischer Lösung. Nach dem Fällen mit Ligroin und Abgießen der Mutterlauge wird der schmierige rote Rückstand in ganz wenig Alkohol gelöst. Beim Abdunsten des Alkohols kristallisiert das Kaliumsalz aus. Schmelzpunkt 156°. Die Farbe ist goldgelb.

Analyse:

0,2163 g Subst. gef. 0,0551 g K_2SO_4
0,2849 g „ „ 0,0702 g K_2SO_4.

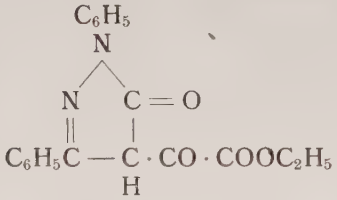
Ber. auf $C_{19}H_{15}O_4N_2K$		Gef.	
% K	10,5	11,4	11,6

Kondensation von 1-3-Diphenyl-5-Pyrazolon und Oxalester mit Natriumäthylat.

Das Natriumäthylat wurde dargestellt durch Lösen des Natriums in absolutem Alkohol und Abdestillieren des überschüssigen Lösungsmittels im Ölbad bei 200° im Wasserstoffstrom. Nach dem Erkalten wurde der weiße trockene Rückstand, so gut es im Kolben ging, mit dem Spatel zerkleinert und absoluter Äther und die berechnete Menge Oxaläther zugefügt. Eine Stunde lang wurde mit der Turbine gerührt, ohne daß klare Lösung erreicht wurde und dann das Pyrazolon in Benzollösung dazugegossen. Die Flüssigkeit wurde klar und allmählich tief rot. Auf Zusatz von Ligroin (Schmelzpunkt 60—70°) fiel das Natriumsalz als gelber Niederschlag aus, der sich am Boden als rotes, schmieriges Produkt absetzte, das nicht gereinigt werden

konnte. Es diente aber zur Darstellung des unten beschriebenen Esters.

1-3-Diphenyl-5-Pyrazolon-4-Glyoxylsäureester.



Zur Darstellung des freien Esters werden die erwähnten Kalium- oder Natriumverbindungen in rohem Zustand mit verdünnten Säuren und Äther geschüttelt. Die Ätherlösung hinterläßt beim Eindampfen den Ester in glänzenden, fast weißen prismatischen monoklinen Nadeln. Schmelzpunkt 109°. Die ganze Reaktionsmasse nach erfolgter Kondensation mit verdünnter Säure und Äther auszuschütteln, ohne erst durch Ligroin die Alkaliverbindungen zu fällen, empfiehlt sich nicht wegen der größeren Menge der vorhandenen Nebenprodukte.

Der Ester ist in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht löslich, ebenso in Soda. In Äther und Ligroin ist er schwerer löslich. Unlöslich ist er in Wasser. Mit konzentrierter Schwefelsäure und tiophenhaltigem Benzol gibt der Ester eine rote Farbreaktion, die beim Stehen in violett übergeht.

Analyse (E):

0,1237 g Subst. gef. 0,3080 g CO_2, 0,0552 g H_2O
0,2840 g „ „ 20,9 ccm N (17° 734 mm)

Ber. auf $C_{19}H_{16}O_4N_2$		Gef.
% C	67,9	67,9
% H	4,8	5,0
% N	8,3	8,4

Kupfersalz des 1-3-Diphenyl-5-Pyrazolon-4-Glyoxylesters.

Eine konzentrierte alkoholische Lösung des 1-3-Diphenyl-5-pyrazolon-4-glyoxylesters wurde so lange mit einer gesättigten wässrigen Kupferacetatlösung unter Umschütteln versetzt, als sich noch Niederschlag bildete. Das schmutziggrüne Rohprodukt wurde abgesaugt und durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Benzol gereinigt. Man erhält so ein Präparat von schöner, etwas dunkler grüner Farbe, das bei 246° unter Zersetzung schmilzt.

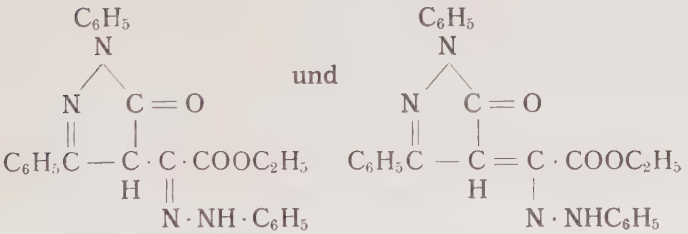
Analyse:

0,1728 g Subst. gef. 0,0181 g CuO

Ber. auf $C_{38}H_{30}O_8N_4Cu$	Gef.
% Cu 8,6	8,4

Das Kupfersalz ist unlöslich in Wasser und Ligroin, löslich ist es in Alkohol, Chloroform, Benzol, schwerlöslich in Äther.

Phenylhydrazone des 1-3-Diphenyl-5-Pyrazolon-4-Glyoxylesters.



Der Ester wurde in Chloroformlösung mit der berechneten Menge Phenylhydrazin vereinigt. Es begann sehr bald ein fast weißer Körper in filzigen

Nadeln auszukristallisieren. Der gleiche Körper entstand, wenn die Kondensation in Methylalkohol vorgenommen wurde. Er ist rein und zeigt den Schmelzpunkt 208—209°.

Analyse (E):

0,1055 g Subst. gef. 0,2715 g CO_2 0,0520 g H_2O
0,1750 g „ „ 20,2 ccm N (17,5° 739 mm)

Ber. auf $C_{25}H_{22}N_4O_3$		Gef.
% C	70,4	70,2
% H	5,2	5,5
% N	13,1	13,2

Beim Umkristallisieren aus Äthylalkohol gelangt man zu dem Isomeren. Es bildet gelbe prismatische Nadeln vom Schmelzpunkt 204—205°.

Analyse (E):

0,1204 g Subst. gef. 0,3123 g CO_2 0,0583 g H_2O
0,2623 g „ „ 30,2 ccm N (18° 731 mm).

Ber. auf $C_{25}H_{22}N_4O_3$		Gef.
% C	70,4	70,7
% H	5,2	5,4
% N	13,1	13,0

Wurde Ester und Phenylhydrazin in Benzollösung vereinigt, so entstand sofort das gelbe Produkt. Eine Verwandlung der gelben Form in die weiße gelang nicht. Die Differenz, die zwischen diesen beiden Formen, was Schmelzpunkt und Farbintensität anbetrifft, besteht, ist nicht sehr groß, sie ist aber auch nach langem Aufbewahren der Präparate konstant geblieben. Mit Eisenchlorid geben beide eine rote Farbreaktion. In konzentrierter Schwefelsäure lösen sie sich orangerot auf, beim Zusatz von Kaliumbichromat wird die Lösung bei beiden tief grün.

Verhalten des 1-3-Diphenyl-5-Pyrazolon-4-Glyoxylesters gegen Alkalien.

Der 1-3-Diphenyl-5-pyrazolon-4-glyoxylester wurde mehrere Stunden lang am Rückflußkühler mit methylalkoholischer Kalilauge gekocht. Aus der Lösung ließ sich beim Ansäuern das ursprüngliche Material unverändert wiedergewinnen. Ebenso ging es, wenn statt methylalkoholischer Kalilauge äthylalkoholische Natronlauge verwendet wurde. Auch wässerige Alkalilauge führte zu keinem anderen Resultat.

Verhalten des 1-3-Diphenyl-5-Pyrazolon-4-Glyoxylesters gegen konzentrierte Salzsäure.

Reiner 1-3-Diphenyl-5-pyrazolon-4-glyoxylester wurde in reiner konzentrierter Salzsäure durch Schütteln in einer Stöpselflasche zur Lösung gebracht. Dann wurde die Salzsäure durch Stehenlassen über Kali wieder entfernt. Dabei kristallisierte ein chlorhaltiger Körper in weißen Nadeln aus vom Schmelzpunkt 110—112°. Beim Umkristallisieren aus Benzol entstand aus ihm ein orangeroter Körper vom Schmelzpunkt 157°. Dieses Produkt war nicht mehr chlorhaltig und wurde zur weiteren Reinigung aus Ligroin (Siedepunkt 70—100°) noch einmal umkristallisiert. Bei der Schmelzpunktbestimmung blaßt die Farbe ab bei 145°, bei 150° sieht der Körper wieder orangefarben aus und schmilzt bei 157° zu einer roten Flüssigkeit. Beim Stehenlassen neben Alkohol unter der Glasglocke geht die Orangefarbe in gelb über, während eine Gewichtszunahme erfolgt, die ungefähr der Aufnahme eines Mols Alkohol auf ein Mol Diphenylpyrazolon-

glyoxylsäure entspricht. Im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure geht der aufgenommene Alkohol wieder verloren, wobei die ursprüngliche Farbe wiederkehrt. Die Analyse dieses Körpers, die wegen mangelnden Materials nur einmal ausgeführt werden konnte, lieferte Zahlen, die mit den für die erwartete Säure berechneten Werten nicht genau übereinstimmten.

Analyse:

0,1470 g Subst. gef. 0,3613 g CO_2 0,0560 H_2O
0,1331 g „ „ 11 ccm N (17° 729 mm).

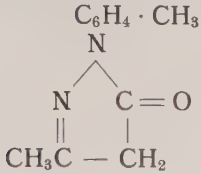
Ber. für $C_{17}H_{12}O_4N_2$		Gef.
	%C	66,2	67,0
	%H	3,9	4,3
	%N	9,1	7,4

Trotz genauer Einhaltung der hier beschriebenen Versuchsbedingungen gelang es nicht wieder, diesen Körper zu erhalten. Gewöhnlich entstand bei späteren Versuchen aus dem ersten chlorhaltigen Produkt vom Schmelzpunkt 110—112° beim Umkristallisieren aus Benzol eine gelb gefärbte Substanz vom Schmelzpunkt 97—98°, die in Benzol sehr leicht löslich, in Ligroin schwer löslich ist. Chlorhaltig ist die Substanz nicht.

Chlorhydrat des 1-3-Diphenylpyrazolons.

Um ein Vergleichspräparat zu gewinnen, wurde nach der Vorschrift von *Knorr*[1]) vom Diphenylpyrazolon ein Chlorhydrat dargestellt durch Lösen des Pyrazolons in heißer, mäßig konzentrierter Salzsäure. Es kristallisierte in schönen weißen Nadeln. Sein Schmelzpunkt ist 167° und wurde bis jetzt in der Literatur noch nicht angegeben.

1-Paratolyl-3-Methyl-5-Pyrazolon.

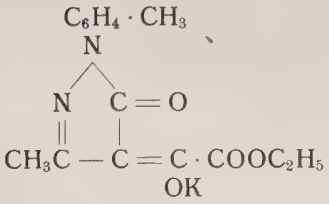


Das 1-Paratolyl-3-methyl-5-pyrazolon wurde nach der Vorschrift von *Knorr*[2]) aus Paratolylhydrazin und Acetessigester dargestellt. Der Schmelzpunkt 140° stimmte mit dem von Knorr angegebenen überein. Beim Umkristallisieren des Rohprodukts hinterließ die alkoholische Mutterlauge beim Einengen einen tief roten schmierigen Rückstand. Dieser wurde in Alkalien aufgenommen und durch Ausschütteln mit Äther ein Teil der Nebenprodukte entfernt. Beim Ansäuern der wässerigen Schicht fiel noch einmal Pyrazolon aus und wurde in Äther aufgenommen. Die saure, wässerige Schicht ließ beim Stehen einen Körper ausfallen in farblosen, haarförmigen, verfilzten Nadeln vom Schmelzpunkt 50°. Dieser Körper gibt mit Eisenchlorid eine rote Farbreaktion, mit Kupferacetat aber keinen Niederschlag. Seine Lösung in Wasser reagiert sauer. In Alkohol ist er spielend löslich, in Äther gar nicht, in Benzol und Chloroform schwer. Er geht beim Umkristallisieren aus heißem Wasser in eine Substanz vom Schmelzpunkt 132° über, die wegen zu geringen Mengen nicht näher untersucht wurde.

---

[1]) Ber. 20. 2546 (1887).
[2]) Ber. 17. 550 (1884).

Kaliumsalz des 1-Paratolyl-3-Methyl-5-Pyrazolon-4-Glyoxylesters.



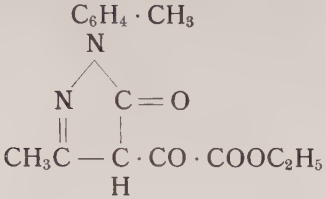
Die berechnete Menge blanken Kaliums, ein Mol auf je ein Mol Oxalester und Pyrazolon, wurde etwa in der dreifachen Menge absoluten Alkohols in einem Kölbchen am Rückflußkühler in Lösung gebracht und nach dem Abkühlen der Oxalester langsam und unter Kühlung zugegeben. Der Inhalt des Kölbchens wurde dann mit einer gesättigten Lösung von 1-Paratolyl-3-methyl-5-pyrazolon in Benzol vereinigt. Die Lösung färbte sich im Verlauf einiger Stunden tief dunkelrot und schied über Nacht in guter Ausbeute das Kaliumsalz des 1-Paratolyl-3-methyl-5-pyrazolon-4-glyoxylesters in kugeligen Aggregaten kleiner, gelber Nadeln ab. Es wurde abgesaugt, mit Benzol gewaschen und ohne weitere Reinigung auf Ton gestrichen und analysiert. Es enthält, wie die Reaktionsprodukte der Esterkondensation es häufig zeigen, zu viel Kalium.

Analyse:

0,3394 g Subst. gef. 0,0864 g K_2SO_4

Ber. auf $C_{15}H_{15}O_4N_2K$	Gef.
% K 12,0	15,3

1-Paratolyl-3-Methyl-5-Pyrazolon-4-Glyoxylester.



Säuert man eine wässerige Lösung des eben beschriebenen Kaliumsalzes vorsichtig an, so fällt der freie 1-Paratolyl-3-methyl-5-pyrazolon-4-glyoxylester in kleinen, schwachgelben Nadeln aus und kann direkt abgesaugt werden. Zur Reinigung kristallisiert man aus Ligroin (Siedepunkt 60—70°) um und erhält ein Produkt vom Schmelzpunkt 87—89°. Es gibt beim Schütteln mit konzentrierter Schwefelsäure und thiophenhaltigem Benzol eine rote Farbreaktion, die beim Stehen in violett übergeht.

Analyse:

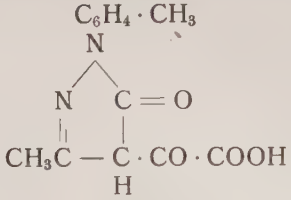
0,2032 g Subst. gef. 0,4651 g CO_2, 0,1016 g H_2O
0,1981 g » » 18,2 ccm N (17° 712 mm).

Ber. auf $C_{15}H_{16}O_4N_2$	Gef.
% C 62,5	62,4
% Hn 5,6	5,6
% N 9,7	10,1

Auch aus der Mutterlauge seines bei der Kondensation entstandenen Kaliumsalzes kann man durch Schütteln mit verdünnter Säure und Äther noch kleine Mengen Ester durch Verdunstenlassen der ätherischen Schicht erhalten. Die saure wässerige Schicht ließ beim Stehen einen weißen Körper in langen, haarförmigen Nadeln vom Schmelzpunkt 50° auskristallisieren, der identisch ist mit dem Nebenprodukt, das bei

der Darstellung des 1-Paratolyl-3-methyl-5-pyrazolons beschrieben wurde.

1-Paratolyl-3-Methyl-5-Pyrazolon-4-Glyoxylsäure.



Um den 1-Paratolyl-3-methyl-5-pyrazolon-4-glyoxylester zu verseifen, kocht man ihn mit gewöhnlicher Kalilauge, besser noch mit methylalkoholischer Kalilauge am Rückflußkühler. Im letzteren Fall löst sich der Ester zuerst auf, dann fällt das Kaliumsalz der Säure in weißen sechseckigen Blättchen aus. Aus der wässerigen Lösung des Kaliumsalzes fällt die Säure in haarförmigen, verfilzten, farblosen Nadeln beim Ansäuern aus. Sie läßt sich schlecht filtrieren und auswaschen. Das auf Ton gestrichene trockene Rohprodukt wurde daher zuerst zur Entfernung des anorganischen Kaliumsalzes aus Benzol umkristallisiert. Da die Analyse dieses Produkts noch keine stimmenden Zahlen ergab, wurde die Säure zur weiteren Reinigung noch einmal aus gewöhnlichem Alkohol umkristallisiert. Das reine Produkt hat Schmelzpunkt 219°.

Analyse:

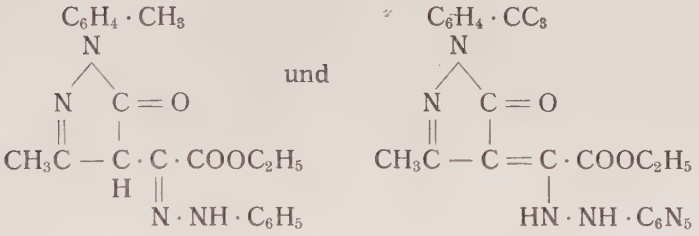
0,1297 g Subst. gef. 0,2862 g CO_2, 0,0584 g H_2O
0,1681 g „ „ 16 ccm N (18° 725 mm)

Ber. auf $C_{13}H_{12}O_4N_2$	Gef.
% C 60,0	60,2
% H 4,6	5,0
% N 10,8	10,7

Die Säure gibt mit Eisenchlorid eine starke, braunrote Färbung, mit Kupferacetat einen schön kristallinen, gelbgrünen Niederschlag.

Zur **Wiederveresterung** löst man die Säure in heißem absolutem Alkohol. Beim Erkalten kristallisiert zunächst nichts aus, weil der entstandene Ester leichter löslich ist als die Säure. Erst Zusatz von Wasser oder Stehenlassen im Vakuumexsikkator bringt den Ester zur Kristallisation. Das so gewonnene Produkt ist völlig identisch mit dem oben beschriebenen 1-Paratolyl-3-methyl-5-pyrazolon-4-glyoxylester.

Phenylhydrazone des 1-Paratolyl-3-Methyl-5-Pyrazolon-4-Glyoxylesters.



1-Paratolyl-3-methyl-5-pyrazolon-4-glyoxylester in Benzol oder in Chloroform gelöst, läßt auf Zusatz der berechneten Menge Phenylhydrazin ein Gemisch farbloser Nadeln und gelber Blättchen auskristallisieren. Durch zweimaliges Umkristallisieren aus gewöhnlichem Alkohol erhält man die Nadeln in reinem Zustand vom Schmelzpunkt 195—196°. Ihre Farbe ist blaßgelb. Die Analyse ergibt als Resultat ein Phenylhydrazon des 1-Paratolyl-3-methyl-5-pyrazolon-4-glyoxylesters.

Analyse:

0,1559 g Subst. gef. 0,3828 g CO_2, 0,0849 g H_2O
0,1497 g „ „ 20,1 ccm N (22° 720 mm).

Ber. auf $C_{21}H_{22}O_3N_4$		Gef.
	%C	66,6	67,0
	%H	5,9	6,1
	%N	14,8	14,7

Das tief gelbe Isomere dieses Phenylhydrazons erhält man, wenn man das Gemisch beider Formen in Chloroform löst und ohne Erschütterung stehen läßt. Es wird in derben Kristallen an der Oberfläche der Chloroformlösung abgeschieden und kann vorsichtig mit dem Spatel abgeschöpft werden. In reinem Zustand zeigt es den Schmelzpunkt 209—210°.

Analyse:

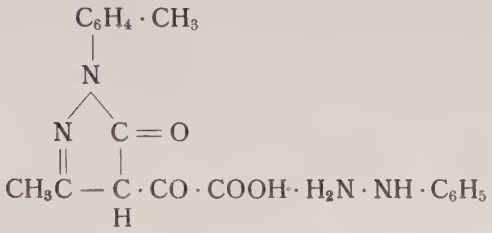
0,1500 g Subst. gef. 0,3653 g CO_2, 0,0755 g H_2O
0,1497 g „ „ 19,5 ccm N (20° 723 mm).

Ber. auf $C_{21}H_{22}O_3N_4$		Gef.
	%C	66,6	66,4
	%H	5,9	5,6
	%N	14,8	14,4

Phenylhydrazon der 1-Paratolyl-3-Methyl-5-Pyrazolon-4-Glyoxylsäure.

Zu einer warmen gesättigten Lösung von 1-Paratolyl-3-methyl-5-pyrazolon-4-glyoxylsäure in Benzol wurde die berechnete Menge Phenylhydrazin hinzugefügt. Noch in der Wärme begann die Ausscheidung farbloser haarfeiner Nadeln, die sich in der Kälte noch vervollständigte. Dieses Produkt wurde abgesaugt und mit absolutem Äther gewaschen, und zeigte den Schmelzpunkt 201—202°. Mit Eisenchlorid tritt Rotfärbung ein.

Konzentrierte Schwefelsäure und Bichromat geben keine Farbreaktion. Soda löst, ebenso Ammoniak. Es handelt sich wahrscheinlich um ein Phenylhydrazinsalz:



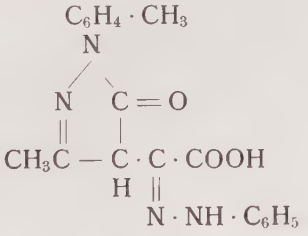
Der Körper wurde, ohne umzukristallisieren, analysiert.

Analyse:

0,1514 g Subst. gef. 0,3468 g CO_2, 0,0809 g H_2O
0,1602 g „ „ 0,3673 g CO_2, 0,0798 g H_2O
0,1484 g „ „ 21,2 ccm N (21° 716 mm).

Ber. auf $C_{19}H_{20}O_4N_4$		Gef.	
% C	61,9	62,5	62,5
% H	5,5	6,0	5,6
% N	15,2	15,6	

Das Phenylhydrazon der 1-Paratolyl-3-methyl-5-pyrazolon-4-glyoxylsäure:



entsteht aus obigem Körper beim Umkristallisieren aus viel heißem Alkohol oder Benzol. Es kristalli-

siert in länglichen, flachen, gebogenen, an der konkaven Seite treppenförmigen oder gesägten Kristallblättchen von gelber Farbe und Schmelzpunkt 217°. Mit Eisenchlorid entsteht keine Farbreaktion. Konzentrierte Schwefelsäure löst den Körper gelb, mit Bichromat geht die Farbe in Tiefgrün über.

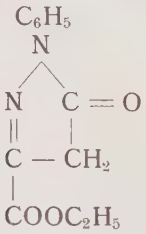
Analyse:

0,1355 g Subst. gef. 0,3230 g CO_2, 0,0681 g H_2O
0,1460 g „ „ 22,2 ccm N (23° 708 mm).

Ber. auf $C_{19}H_{18}O_3N_4$	Gef.
% C 65,1	65,0
% H 5,2	5,6
% N 16,0	16,3

Ein Isomeres konnte hier nicht aufgefunden werden.

1-Phenyl-5-Pyrazolon-3-Karbonsäureester.

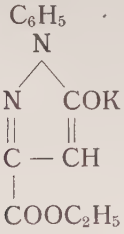


Die Darstellung des 1-Phenyl-5-pyrazolon-3-karbonsäureesters aus Oxalessigester und Phenylhydrazin wurde von *W. Wislicenus* [1]) beschrieben. *Lohmeyer* hat diese Methode noch etwas modifiziert [2]). Es hat sich indessen als besonders zweckmäßig erwiesen, von der Natriumverbindung des Oxalessigesters auszugehen,

[1]) Ann. 246, 321 (1888).
[2]) Tübinger Diss. 1912.

die leicht in reinem Zustand herzustellen ist, während der freie Oxalessigester, besonders das käufliche Präparat, sehr störende Beimengungen enthält. Der Natriumoxalessigester wird fein gepulvert und in Wasser suspendiert. Während man mit der Turbine gut rührt, läßt man die berechnete Menge Phenylhydrazin, in Eisessig gelöst, zutropfen. Das Phenylhydrazon fällt aus und läßt sich durch Absaugen in reinem Zustand und quantitativer Ausbeute gewinnen. Durch Erhitzen für sich oder in Eisessig wandelt man es in das Pyrazolon um.

Kaliumsalz des 1-Phenyl-5-Pyrazolon-3-Karbonsäureesters.



1-Phenyl-5-pyrazolon-3-karbonsäureester wurde zur Kondensation mit Oxalester fein gepulvert, in Äther suspendiert und die berechneten Mengen Oxalester und Kaliumäthylat in der üblichen Weise bereitet, wie oben bei den andern Pyrazolonen schon beschrieben wurde, hinzugefügt. Es wurde häufig umgeschüttelt. Eine klare Lösung trat zwar nicht ein, aber der Niederschlag nahm allmählich einen anderen Charakter an. Der Oxalester trat gar nicht in Reaktion. Es stellte sich heraus, daß der Niederschlag das Kaliumsalz obigen Pyrazolons war. Es wurde abgesaugt und bildete, aus

Alkohol umkristallisiert, farblose Blättchen vom Schmelzpunkt 195—200°. In den anderen organischen Lösungsmitteln ist das Kaliumsalz schwer löslich. Beim Ansäuren entstand der reine 1-Phenyl-5-pyrazolon-3-karbonsäureester.

1-Phenyl-5-Pyrazolon-3-Karbonsäureesterkalium und Chloressigester.

1-Phenyl-5-pyrazolon-3-karbonsäureester wurde in Alkohol gelöst und die berechnete Menge Kaliumäthylatlösung zugesetzt. Hierzu wurde das auf äquimolekulare Mengen berechnete Quantum Chloressigester gegeben und eine Stunde lang am Rückflußkühler gekocht. Es schied sich ein Niederschlag von Kaliumchlorid ab. Nach dem Erkalten wurde die Lösung filtriert und mit Wasser verdünnt. Ein weißer Niederschlag fiel aus, der beim Stehen kristallin wurde. Er ließ sich absaugen oder gleich nach dem Ausfällen in Äther aufnehmen. Der Körper, der in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht löslich ist, wurde aus Ligroin (Siedepunkt 60—70°) umkristallisiert und bildet schöne sechsseitige Prismen vom Schmelzpunkt 71—72°. Mit salpetriger Säure gibt er keine Farbreaktion.

Analyse:

0,1914 g Subst. gef. 0,4281 g CO_2 0,0922 g H_2O
0,1783 g „ „ 0,3981 g CO_2 0,0941 g H_2O
0,2352 g „ „ 18 ccm N (17° 722 mm)
0,1908 g „ „ 15,4 ccm N (17° 729 mm).

Ber. auf $C_{32}H_{34}O_{10}N_4$		Gef.	
% C	60,5	61,0	60,9
% H	5,4	5,4	5,9
% N	8,8	8,6	9,1

Molekulargewichtsbestimmung durch Gefrierpunktserniedrigung in Benzol:

Abgewogene Menge im Liter	0,7499	0,8686	1,2103 g
Gefrierpunktserniedrigung .	0,623	0,724	0,961 °
Molekulargewicht	614	611	642

Ber. auf $C_{32}H_{34}O_{10}N_4$ . . . M = 634.

Die mutmaßliche, aber nicht sicher festgestellte Struktur dieser Substanz ist im allgemeinen Teil besprochen.

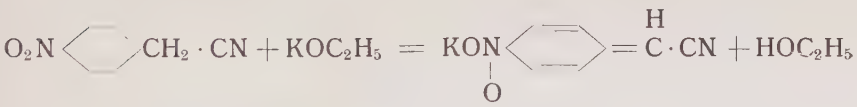
Durch Kochen dieses Körpers mit Kalilauge im Überschuß entstand ein weißes **Kaliumsalz**, das sich aus Alkohol umkristallisieren ließ. Es schmilzt bei 184 ° unter Zersetzung und ist in Wasser löslich mit alkalischer Reaktion.

Beim Übergießen des Kaliumsalzes mit verdünnter Säure entsteht unter Kohlensäureentwicklung ein weißer Körper, der aus Alkohol in sechsseitigen Prismen kristallisiert vom Schmelzpunkt 230 °. Eine Eisenchloridreaktion zeigt er nicht.

Anhang.

Versuche von Kondensationen mit Oxalester bei m-Nitrobenzylcyanid, m-Nitrofluoren und m-Nitrodiphenylmethan.

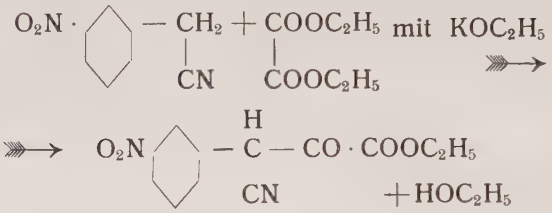
Nach einer Privatmitteilung von *W. Wislicenus* ist das sonst sich sehr leicht mit Oxaläther kondensierende Benzylcyanid[1]) hierzu nicht mehr befähigt, wenn eine Nitrogruppe in Parastellung eingetreten ist. Dies kann daran liegen, daß das zur Kondensation nötige Natrium- oder Kaliumäthylat eine Umlagerung in chinoide Form hervorruft:



die dann keine Methengruppe mehr enthält. Die intensive Rotfärbung, die bei dem Versuch, p-Nitrobenzylcyanid mit Oxaläther durch Natriumäthylat zu kondensieren, auftritt, deutet auf Entstehung einer solchen chinoiden Form hin. Die gleiche Hinderung könnte bei der Orthoverbindung eintreten. Dagegen

[1]) *Frost,* Ann. 250, 163 (1888); *E. Erlenmeyer,* Ber. 22, 1484 (1889); *Walther* u. *Schickler,* Journ. pr. 55, 308, 331, 343 ff (1897); *W. Wislicenus* u. *Endres,* Ber. 33, 503 (1900); *Hessler,* C. Bl. 1904, 953; *Fleischhauer,* Journ. pr. 47, 390 (1893).

ist bei der Metaverbindung diese Befürchtung nicht vorhanden. Aus diesem Grund wurden diesbezügliche Experimente mit der Metaverbindung gemacht. Ihr Resultat war ein negatives. Das m-Nitrobenzylcyanid, von dem man erwarten durfte, daß es nach der Gleichung:

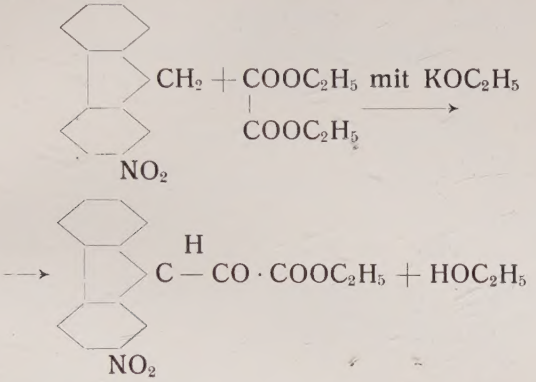


mit Oxalester reagieren würde, blieb unverändert. Dieser Befund stimmt auch mit den Angaben von *Reißert* und *Scherk*[1]) überein, welche den Versuch gemacht haben, Oxalester mit o-Nitrophenylessigester zu kondensieren. Es scheint also, daß aromatische Verbindungen, die eine reaktionsfähige Methengruppe enthalten, diese Reaktionsfähigkeit ganz oder teilweise einbüßen, wenn eine Nitrogruppe in den Benzolkern eintritt. Demgegenüber ist es interessant, daß die sonst nicht reaktionsfähigen Methylgruppen von Toluol und Xylol nach *Reißert* und *Scherk*[2]) der Kondensation mit Oxalester zugänglich werden, wenn der Benzolkern eine Nitrogruppe enthält. Als weiteren Beleg dieser oben geschilderten Wirkung sind die Versuche anzusehen, die ich am m-Nitrofluoren und m-Nitrodiphenylmethan anstellte.

---

[1]) Ber. 31. 395 (1898).
[2]) Ber. 30. 1030 (1897). 31. 388 (1898).

Das gewöhnliche Fluoren kondensiert sich leicht mit Ester, wenigstens wenn man Kaliumäthylat anwendet[1]), sodaß man annehmen sollte, auch m-Nitrofluoren würde mit Oxalester nach der Gleichung reagieren:

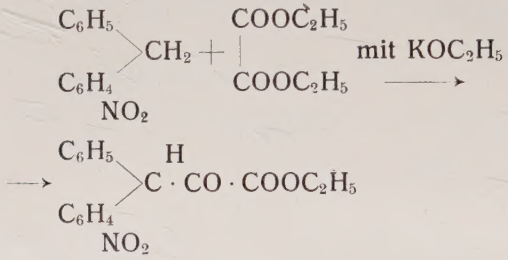


Dies ist nicht der Fall. Metanitrofluoren bleibt bei den, bei solchen Esterkondensationen üblichen Versuchsbedingungen unverändert. Diphenylmethan ist nicht imstande, für sich allein mit Estern zu reagieren. Seine Methengruppe ist offenbar noch nicht sauer genug. Um so mehr durfte man sich von der Wirksamkeit einer Nitrogruppe versprechen. Denn hier liegt ein ähnlicher Fall vor, wie beim Nitrotoluol. Es wurde aus dieser Überlegung heraus auch schon von *Liebold*[2]) der Versuch gemacht, p-Nitrodiphenylmethan und Oxalester mit Kaliumäthylat als Kondensationsmittel zur Reaktion zu bringen. Dieses Ziel erreichte er aber nicht, denn p-Nitrodiphenylmethan bildet schon unter dem Einfluß des Kaliumäthylats allerlei andere Verbindungen. Man

[1]) *W. Wislicenus* Ber. 33. 771 (1900). 35. 759 (1902). *W. Wislicenus* und *Waldmüller* Ber. 42. 786 (1909). 41. 3334 (1908).

[2]) *Hölle,* Tübinger Diss. 1912, S. 23.

kann als Ursache dieses Reaktionsverlaufs eine chinoide Umlagerung annehmen. Diese Erscheinung müßte aber beim m-Nitrodiphenylmethan ausbleiben und man könnte erwarten, daß es mit Oxalester folgendermaßen reagiert:



Daß dies, wie meine Versuche ergeben, nicht eintritt, ist sehr bemerkenswert.

Experimente.

Metanitrobenzylcyanid.

Metanitrobenzylcyanid wurde in Äther gelöst und mit einer Lösung der berechneten Mengen Kaliumäthylat und Oxalester nach der oben bei der Kondensation der Pyrazolone angegebenen Vorschrift vereinigt. Es bildete sich sofort ein grünlicher Niederschlag, der beim Stehenlassen in graublau überging. Mittelst der *v. Löben'schen* Filterpresse wurde Filtrat und Niederschlag getrennt. Aus dem Filtrat wurde durch Ausschütteln mit Wasser und Äther aus der ätherischen Schicht ein Teil des angewandten m-Nitrobenzylcyanids zurückgewonnen. Der Niederschlag wurde mit verdünnter Säure und Äther geschüttelt. Der Äther wurde verdampft und hinterließ eine kleine, zur näheren Untersuchung nicht ausreichende Menge eines braunen Körpers, der keine Eisenchloridreaktion zeigte und mit Kupferacetat einen braunen Niederschlag gab. Der Körper ist stickstoffhaltig, in den organischen Lösungsmitteln löslich, in Wasser unlöslich. Er wurde aus Benzol und Petroläther umkristallisiert und hatte Schmelzpunkt 154°.

Metanitrofluoren.

Metanitrofluoren wurde in Benzollösung verwendet. Als Kondensationsmittel wurde sowohl Kalium- als auch

Natriumäthylat in der üblichen, oben mehrfach beschriebenen Weise angewendet. Der Oxalester war frisch destilliert, bei den Versuchen wurde Feuchtigkeit nach Möglichkeit ferngehalten. Bei einem Kondensationsversuch unter Verwendung von Natriumäthylat wurde einige Zeit am Rückflußkühler gekocht. Es ergab sich ohne wesentliche Abweichungen dasselbe Resultat. Das Ausgangsmaterial kam größtenteils unverändert wieder zum Vorschein, daneben waren kleine Mengen dunkelgefärbter, nicht kristallisierender Substanzen entstanden.

Metanitrodiphenylmethan.

Metanitrodiphenylmethan wurde in Ätherlösung in der üblichen Weise mit den berechneten Mengen Oxalester und Kaliumäthylat vereinigt. Es schied sich langsam ein brauner Niederschlag in geringen Mengen ab. Er wurde abfiltriert und mit verdünnter Schwefelsäure und Äther geschüttelt. Die ätherische Lösung hinterließ ein braunes, harziges Produkt, das keine Eisenchloridreaktion gab und nicht weiter untersucht wurde. Die Hauptmenge des verwendeten Metanitrodiphenylmethans wurde aus dem Filtrat von der braunen Substanz unverändert zurückgewonnen.